

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michèle RICARD

RÉARRANGEMENTS

CHIMIQUES ET PHOTOCHEMIQUES

DU PHOTOXYDE DE

BENZOYL-2 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE

Soutenue le Février 1971, devant la Commission d'Examen

MM. P. MAITTE	Président
J. RIGAUDY	Examineurs
P. DIZABO	
J. J. BASSELIER	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550415_0004

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michèle RICARD

RÉARRANGEMENTS

CHIMIQUES ET PHOTOCHEMIQUES

DU PHOTOXYDE DE

BENZOYL-2 DIPHÉNYL-9,10 ANTHRACÈNE

Soutenue le Février 1971, devant la Commission d'Examen

MM. P. MAITTE

Président

J. RIGAUDY

Examineurs

P. DIZABO

J. J. BASSELIER Invité



Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la Direction de Monsieur le Professeur Jean RIGAUDY. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude tant pour les nombreux conseils et les encouragements qu'il ne cessa de me prodiguer durant ces recherches que pour la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard.

Que Monsieur le Professeur P. MAITTE qui me fait l'honneur de présider ce jury veuille bien recevoir mes remerciements les plus respectueux.

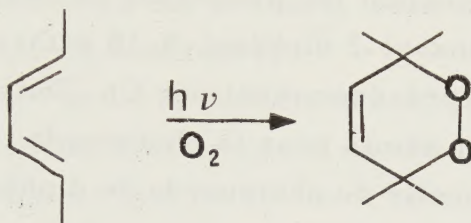
Je suis heureuse également d'exprimer mes vifs remerciements et ma reconnaissance à Monsieur de Professeur P. DIZABO pour son aide efficace et l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à mon travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur J. J. BASSELIER qui a suivi ce travail avec intérêt .

Enfin, je remercie tous les camarades du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de cette thèse et, en particulier, Madame S. COMBRISON pour ses discussions fructueuses.

INTRODUCTION

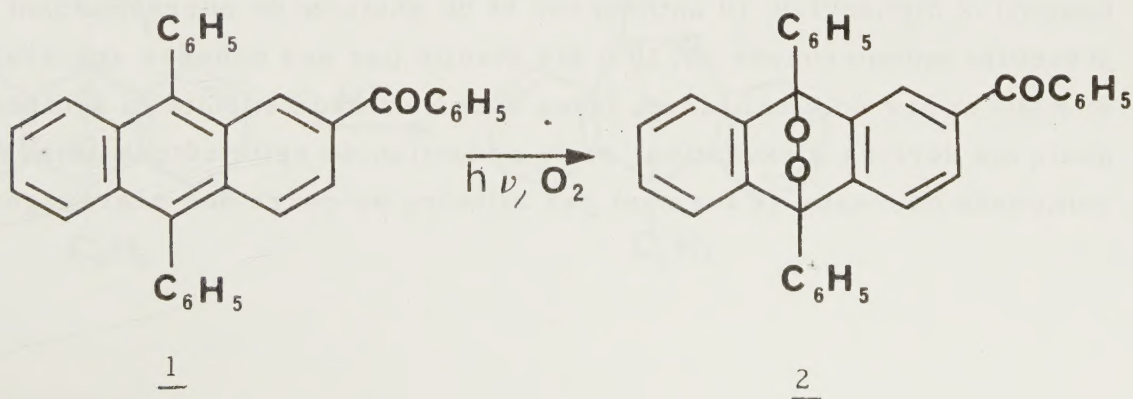
La photooxygénation de diènes conjugués consiste en la fixation photochimique d'une molécule d'oxygène aux extrémités du système diénique. Cette réaction est maintenant considérée comme résultant de l'addition d'une molécule d'oxygène excité à l'état singulet ($^1\Delta g$) (1).



Cette réaction a été étudiée par Ch. Dufraisse et ses collaborateurs (2) en série acénique et, en particulier, sur les dérivés anthracéniques. Dans le cadre de recherches effectuées plus récemment au laboratoire, il a été démontré que cette addition qui s'effectue généralement sur les sommets méso du noyau anthracénique pouvait avoir lieu sur les sommets 1 et 4 lorsque ces sommets sont enrichis en électrons par des substituants donneurs (3).

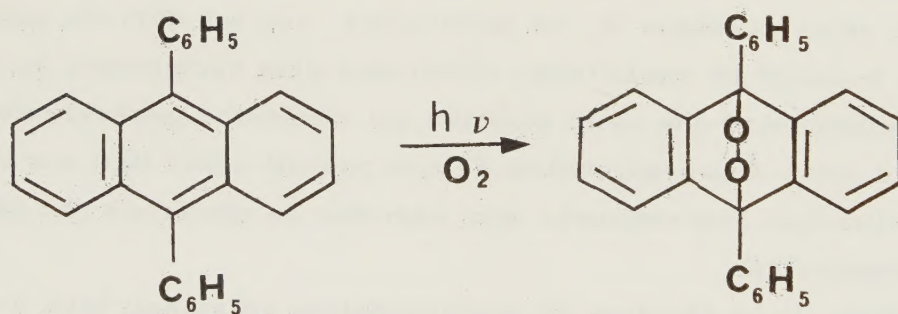
L'étude de la réaction de photooxydation entraînait bien évidemment l'étude des comportements chimiques et photochimiques des endoperoxydes correspondants.

Pour notre part, nous avons entrepris l'examen des propriétés chimiques et photochimiques du photooxyde de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène.



Dans ce composé on relève la présence d'un motif de type benzophénone. Or la benzophénone est connue pour être un remarquable sensibilisateur du fait de sa facile conversion à l'état triplet puis du transfert direct de cette énergie à un accepteur (4). Par suite, on pouvait espérer dans le cas de 2 que des réactions de transfert intramoléculaire pourraient se produire. On a constaté effectivement que ce motif facilite les réactions photochimiques mais la nature de l'état excité responsable des réarrangements est difficile à préciser, et il semblerait même qu'il s'agisse d'un état singulet. Par ailleurs, lors des réactions chimiques, ce substituant intervient de façon nette en orientant les processus de réarrangement.

La synthèse du benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène et de son photooxyde avait été effectuée précédemment par Ch. Dufraisse et P. De Bruyn (5). Ces auteurs avaient admis pour le photooxyde la structure méso uniquement par analogie avec celle du photooxyde de diphenyl-9, 10 anthracène (6).



Avant d'étudier les réarrangements du photooxyde 2 il était nécessaire de vérifier s'il possédait bien la structure méso.

La première partie de ce travail sera consacrée à l'étude du benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène et du photooxyde correspondant dont la structure endoperoxyde -9, 10 a été établie par ses données spectrales U. V. et RMN et par voie chimique. Nous avons effectué ensuite la synthèse de quelques dérivés d'oxydation, et de réduction de cette cétone anthracénique, composés nouveaux se formant par ailleurs au cours des réarrangements.

III

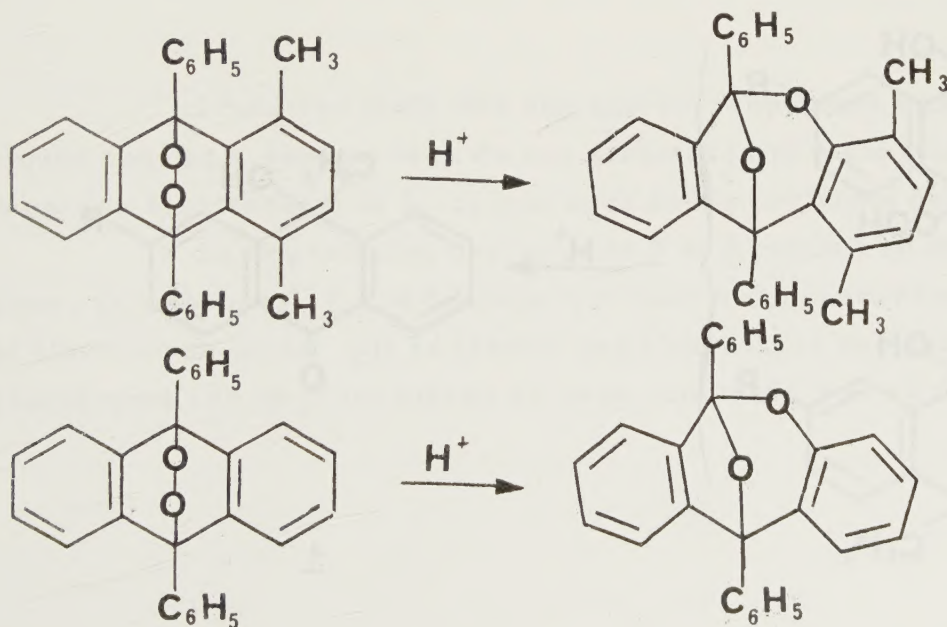
L'étude des réarrangements que subit ce mésophotooxyde fait l'objet des deux chapitres suivants, le premier étant consacré aux réarrangements acides, le deuxième aux réarrangements photochimiques.

Pour ce qui est des réactions en milieu acide, il avait été montré que les mésophotooxydes pouvaient, selon le milieu, subir soit une hydrolyse, soit un réarrangement intramoléculaire.

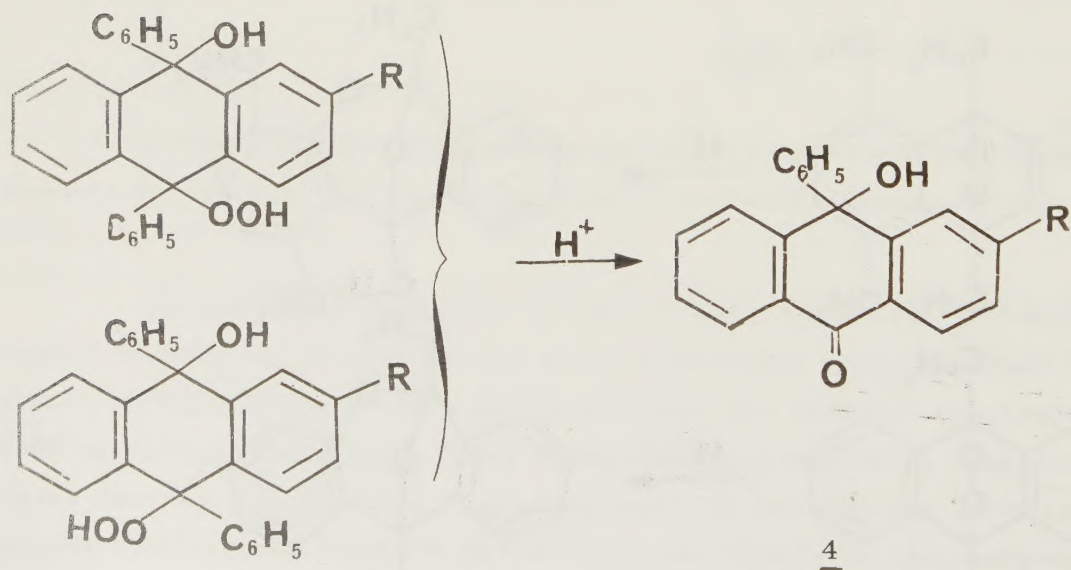
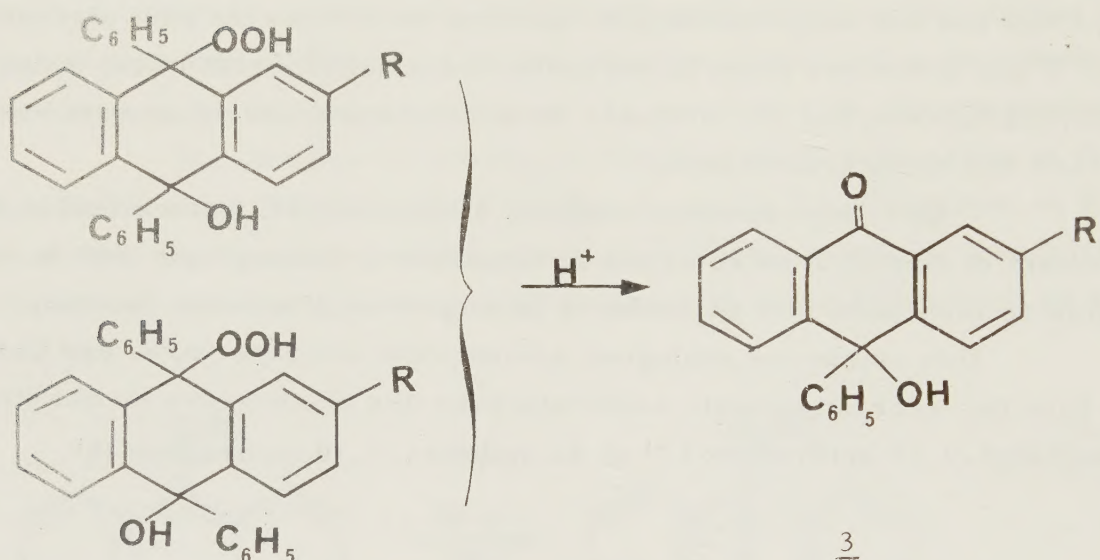
- Si le milieu contient un nucléophile tel que l'eau, la fixation d'un proton sur les oxygènes du pont épidioxy du photooxyde peut s'accompagner d'une hydrolyse selon un mécanisme classique et conduire à des hydroxyhydroperoxydes cis et trans, ceux-ci pouvant ultérieurement évoluer vers des hydroxyanthrones.

- En l'absence de nucléophile, le photooxyde protoné évolue différemment et conduit à un composé de structure acétalcyclique dont le mécanisme de formation met en évidence la migration d'un benzo latéral.

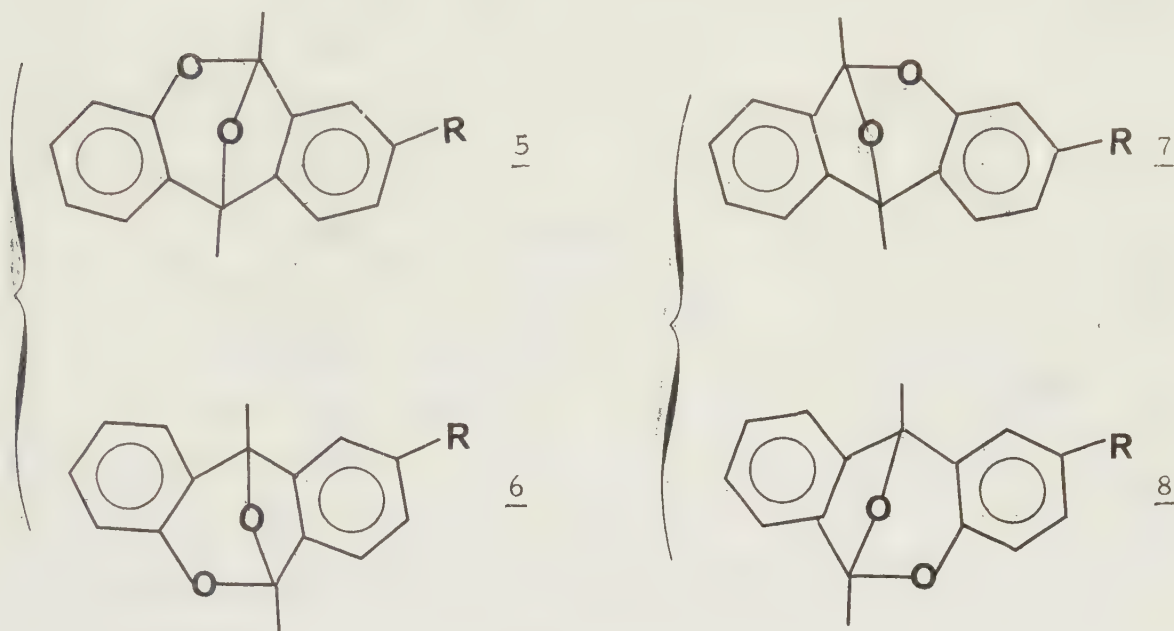
Des composés analogues avaient déjà été rencontrés par C. Brelière lors des réarrangements acidocatalysés des photooxydes du diméthyl-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène (7) et du diphényl-9, 10 anthracène (8).



Dans notre cas, en milieu acide acétique, on observe la formation de deux hydroxyanthrones 3 et 4 qui peuvent provenir de la décomposition de 4 hydroxyhydroperoxydes possibles que nous n'avons pas cherché à isoler. Les structures de ces deux hydroxyanthrones ont été établies par leurs caractéristiques spectrales (IR, U.V. et RMN).



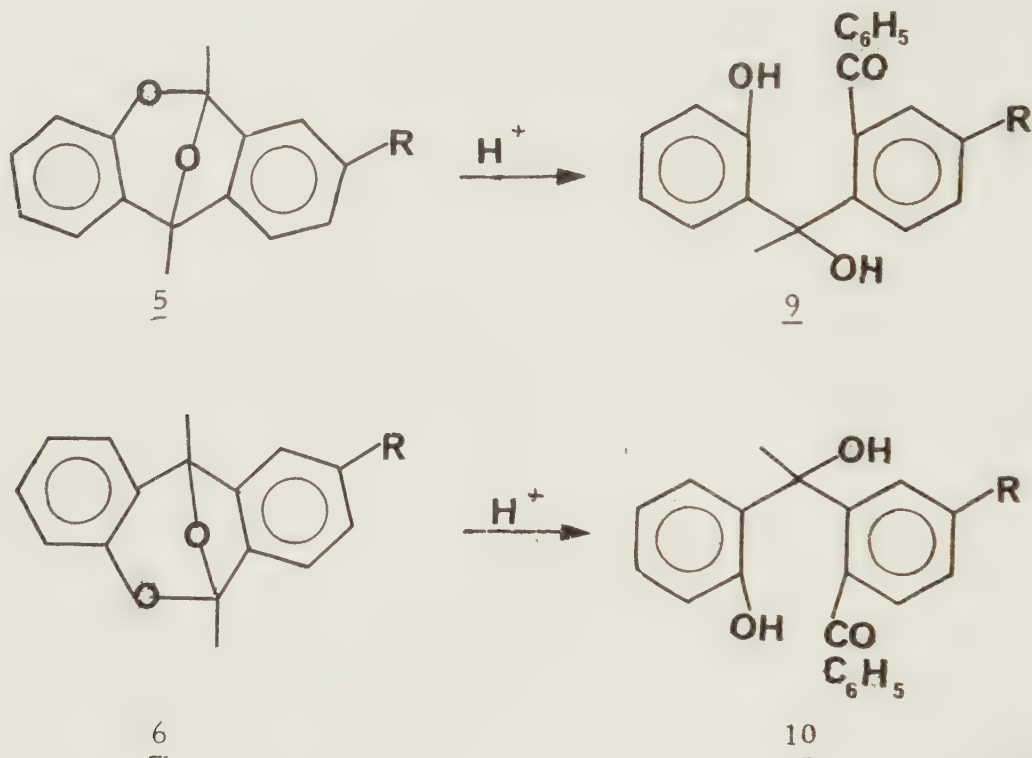
Sous l'action des acides minéraux en milieu anhydre on a isolé deux composés de structures d'acétals cycliques. La dissymétrie dûe au substituant benzoyle entraîne la possibilité d'obtention de 4 isomères.



L'analyse RMN des signaux correspondant aux protons aromatiques conduit à rejeter deux de ces structures et à considérer particulièrement les structures 5 et 6, ce que nous avons confirmé par voie chimique.

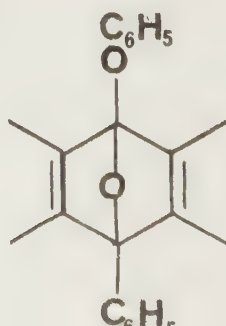
La dégradation oxydante de 5 et 6 conduit en effet à une tricé-tone : le tribenzoyl-1, 2, 4 benzène que nous avons auparavant synthétisé ; et l'hydrolyse acide, qui se traduit par l'ouverture des cycles oxygénés transforme ces deux isomères en deux composés 9 et 10 dont les structures

ont été établies sur la base des données spectrales U.V. et RMN.



Il se confirme ainsi que ce nouveau réarrangement des peroxydes relève manifestement de la catégorie des réarrangements acido-catalysés des peroxydes bitertiaires. L'aptitude migratrice des noyaux aromatiques dépendant des substituants qu'ils portent, on conçoit en effet que dans notre cas, le reste benzoyle étant défavorisant, on observe uniquement la migration d'un benzo latéral.

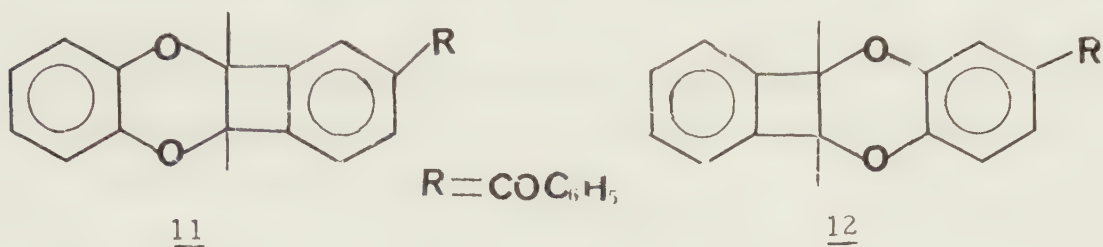
Il faut encore remarquer les hydroxyanthrones trouvées en faible quantité et qui accompagnent l'isomérisation acide pourraient éventuellement provenir d'un 3ème type de réarrangement dû à la migration d'un phényle méso et qui aboutirait à des produits du type de "l'isooxyde" de rubrène (9).



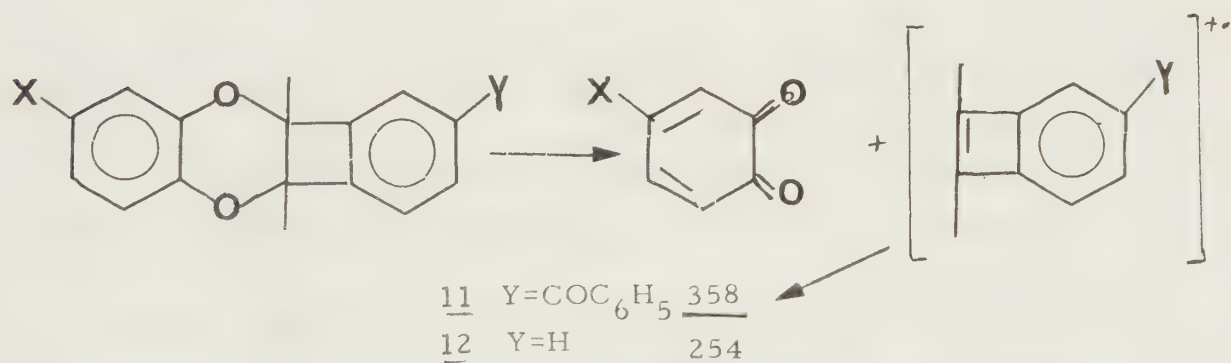
VII

Les transformations qui font l'objet du 3ème chapitre concernent les réarrangements photochimiques du photooxyde 2.

A côté de la photodissociation classique du photooxyde en dérivé anthracénique, une isomérisation d'un type nouveau procédant par une double migration a été observée qui conduit aux deux isomères 11 et 12.



Des considérations U.V. et RMN très caractéristiques permettent d'établir la structure de ces composés. Nous les avons complétées par une étude des spectres de masse de ces deux isomères et de composés à structure analogue récemment synthétisés à partir des photooxydes du phényl-9 et du diphenyl-9, 10 anthracène. Nous avons notamment pu mettre en évidence la fragmentation ci-dessous schématisée.



Le mécanisme de la photoisomérisation du composé 2 n'est pas encore entièrement élucidé. Nous supposons actuellement que cette réaction s'apparente à la photoisomérisation des peroxydes cycliques en bis-époxydes (10). Il se produirait tout d'abord une homolyse de la liaison O-O suivie de migrations radicalaires. Il faut cependant noter que l'utilisation de solvants protiques ne diminue pas le rendement, ce qui implique soit une évolution très rapide du diradical dans une cage de solvant, soit encore destransformations de type concerté.

VIII

L'exposé des résultats est divisé en trois chapitres :

- Chapitre I : Quelques propriétés du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène et du photooxyde correspondant.
- Chapitre II : Réarrangements acido-catalysés du photooxyde.
- Chapitre III : Réarrangements photochimiques du photooxyde.

Bibliographie

1. D. R. KEARNS, J. A. C. S., 1969, 91, 6554
2. A. ETIENNE, Traité de Chimie Organique de V. Grignard, Tome XVII, 1299.
3. Ch. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J. J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, C. R. Acad. Sci., 1965, 260, 5031.
4. G. S. HAMMOND et P. A. LEERMARKERS, J. A. C. S., 1962, 207.
5. P. de BRUYN, Ann. Chim., 1945, 551.
6. Ch. DUFRAISSE et J. Le BRAS, Bull. Soc. Chim., 1937, 349.
7. Cl. BRELIERE, Thèse 1968
8. J. RIGAUDY et Cl. BRELIERE, résultats non publiés.
9. G. BADGER, R. PEARCE, H. RODDE et I. WALKER, J. chem. Soc., 1954, 3151.
10. G. O. SCHENCK, K. G. KINKEL et H. J. MERTENS, Liebigs Ann. Chem., 1953, 584, 125.

CHAPITRE I

QUELQUES PROPRIETES DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10
ANTHRACENE ET DU PHOTOOXYDE CORRESPONDANT .

INTRODUCTION

I - QUELQUES PROPRIETES DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE.

A - CONFIRMATION DE STRUCTURE DU BENZOYL-2 DIPHE-
NYL-9, 10 ANTHRACENE PAR RMN.

B - OXYDATION DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE :

1*) Oxydation brutale : le tribenzoyl-1, 2, 4 benzène.

2*) Oxydation douce : les diquinols.

C - REDUCTION

II- PHOTOOXYGENATION :

A - RAPPEL SUR LE MECANISME

Utilisation du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène comme
sensibilisateur de photooxygénation.

B - DEMONSTRATION DE STRUCTURE DU PHOTOOXYDE

1*) Réduction catalytique

2*) Réduction avec un hydrure métallique .

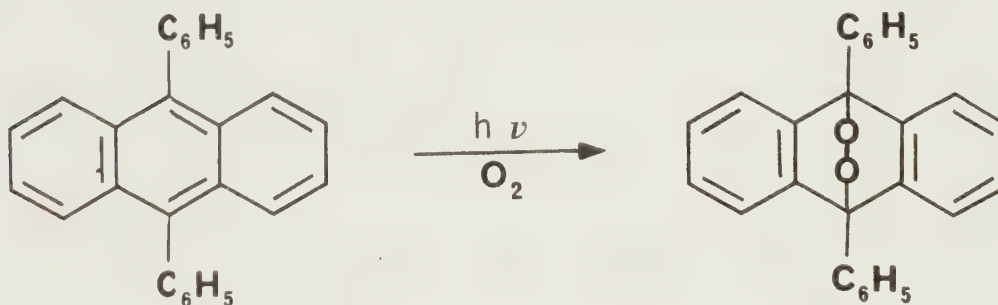
CHAPITRE I

QUELQUES PROPRIETES DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE ET DU PHOTOOXYDE CORRESPONDANT .

INTRODUCTION

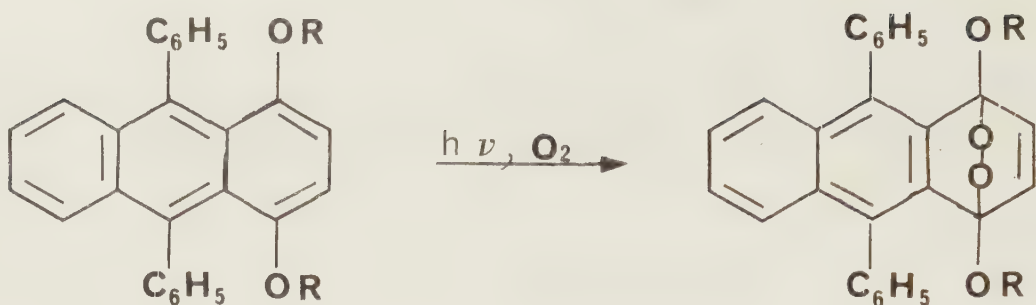
La photooxygénation d'anthracènes diversement substitués a déjà fait l'objet de nombreuses études, et en particulier, Ch. Dufraisse et ses collaborateurs (1) ont démontré que l'anthracène et la plupart des anthracènes disubstitués en 9, 10 étaient susceptibles de fixer l'oxygène moléculaire sur les sommets méso.

La réaction est considérée actuellement comme une addition de type diénique d'une molécule d'oxygène excité à l'état singulet $^1\Delta_g$ sur l'anthracène.

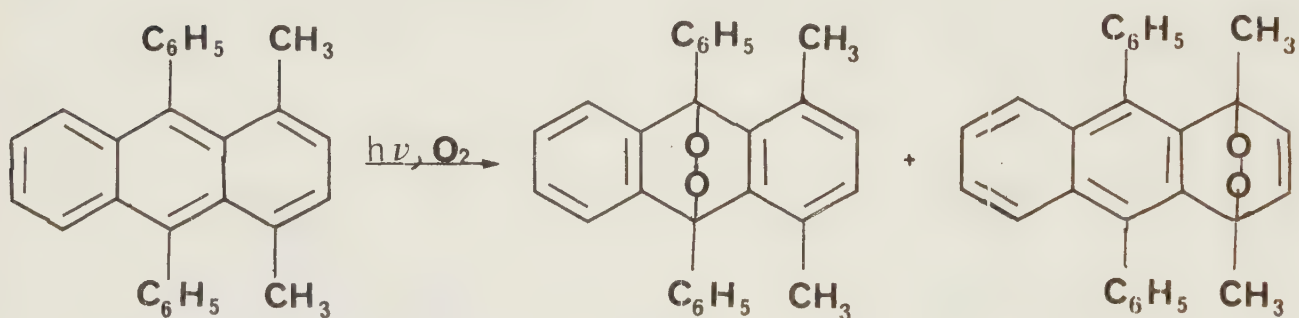


Des travaux récents ont toutefois mis en évidence que l'oxygène pouvait également s'additionner en 1, 4 lorsque les positions 1 et 4 portent elles-mêmes des substituants à caractère donneur d'électrons. On a pu ainsi observer la formation intégrale de l'endopéroxyde en 1, 4 (benzo) avec les anthracènes dialcoxylés-1, 4, dépourvus de substituant méso (2)

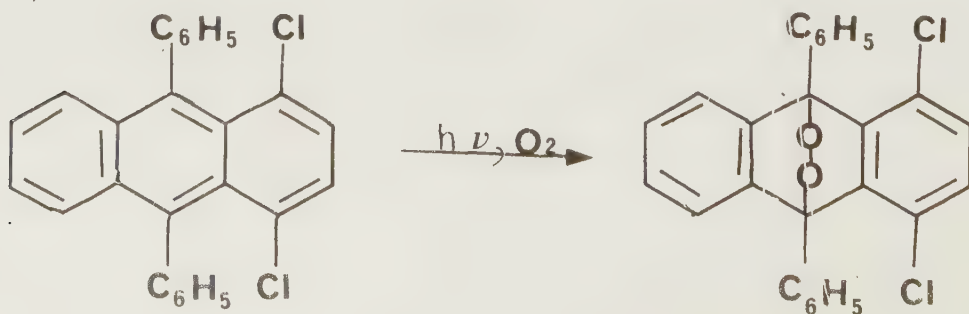
et diphénylés en 9, 10 (3).



Pour les dérivés méthylés correspondant (4), le pouvoir donneur des substituants situés sur le noyau latéral n'est pas suffisant pour limiter à cette seule position la fixation de l'oxygène : on observe alors la formation concurrente des 2 photooxydes méso et benzo.



D'autre part, il a été montré que des substituants situés en 1 et 4 dont le caractère dominant est d'être attracteur d'électrons, tels que les chlores dans le dichloro-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène ne modifient pas l'orientation de la photooxydation ; celle-ci s'effectue toujours en méso (5).



Avant d'étudier les réarrangements du photooxyde de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène, il était indiqué de vérifier qu'il possédait bien la structure méso, bien que l'introduction en β sur le diphényl-9, 10 anthracène d'un substituant attracteur tel que le benzoyle ne devait pas modifier l'orientation de la fixation de l'oxygène.

Nous avons, par suite, repris l'étude de la photooxygénation du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène, qui avait été effectuée précédemment par Ch. Dufraisse et P. de Bruyn (6). Dans ce cas précis, ces auteurs avaient admis pour le photooxyde résultant la structure méso uniquement par analogie avec celle du photooxyde de diphényl-9, 10 anthracène.

La synthèse du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène étant connue (6) et s'effectuant avec de bons rendements, notre intérêt s'est fixé, en premier lieu sur quelques réactions chimiques d'oxydation et de réduction qui permettraient d'accéder à des composés nouveaux, lesquels étaient obtenus par ailleurs au cours d'études ultérieures.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous confirmerons par démonstration chimique la constitution méso du photooxyde.

I - QUELQUES PROPRIETES DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE.

A - CONFIRMATION DE STRUCTURE DU BENZOYL-2 DIPHENYL - 9, 10 ANTHRACENE PAR R. M. N.

Le benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène a été préparé par condensation du chlorure de benzoyle sur le diphényl-9, 10 anthracène dans le sulfure de carbone selon le processus de Friedel et Crafts.

Afin de démontrer la structure de cette cétone, P. de Bruyn (6) la transformait en acide diphényl-9, 10 anthracène carboxylique-2, déjà décrit par L. Velluz (7). L'utilisation de la scission alcaline conduisait à 5% d'acide. En dépit de ce rendement très faible, on ne peut pas mettre en doute la fixation en position 2 du benzoyle, en effet, l'étude du spectre R. M. N. confirme cette structure. C'est ainsi que nous avons été conduit à le comparer aux spectres R. M. N. de l'anthracène et du diphényl-9, 10 anthracène et à discuter ceux-ci plus en détail.

Remarque sur les spectres R. M. N. de l'anthracène, du phényl-9 et du diphényl-9, 10 anthracène.

Les spectres R. M. N. de l'anthracène et de ses dérivés ont été peu étudiés : on relève cependant l'analyse du spectre de l'anthracène fait à 60 MHz par N. Jonathan et coll. (8). Nous avons enregistré les spectres des dérivés anthracéniques sur un appareil à 100 MHz et nous avons utilisé la méthode de double irradiation, ce qui nous a permis de déceler certains petits couplages intéressants.

1°) Le spectre de l'anthracène enregistré en solution dans CDCl_3 , se compose :

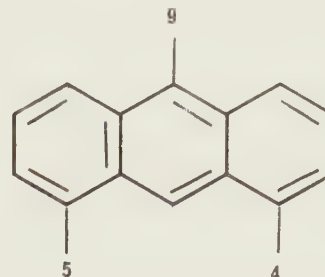
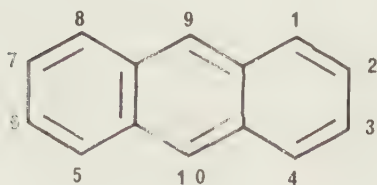
- d'un pic à 8,4 ppm comptant pour 2 protons, et
- de 2 massifs pratiquement symétriques l'un de l'autre comptant chacun pour 4 protons. Ces 2 massifs sont caractéristiques d'un spectre de type AA'-BB'.

On a pu attribuer :

- le massif situé à champ faible de 8,25 à 7,75 ppm aux protons H_1 , H_4

H_5, H_8 (AA')

- le massif à champ fort de 7,55 à 7,15 ppm aux protons H_2, H_3, H_6
 H_7 (BB').

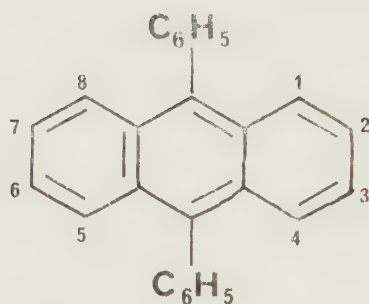


Les deux protons H_9 et H_{10} qui subissent un effet de déblindage additif des cycles benzo apparaissent au champ le plus faible. Il faut noter l'existence d'un faible couplage de ces protons, que nous attribuons à un couplage J^5 trans-trans (9) intervenant pour H_9 par exemple avec les protons H_4 et H_5 .

L'existence de ce faible couplage, mis en évidence par double irradiation à 100 MHz, permet d'attribuer le massif de 4 protons apparaissant à champ faible aux 4 protons H_1, H_4, H_5, H_8 (AA'). On constate, en effet, dans ce massif qui devrait être théoriquement image du massif à champ fort (BB'), un élargissement des raies dû à ce léger couplage.

2*) Le spectre du diphenyl-9,10 anthracène est constitué par :

- 2 massifs symétriques déterminant un spectre symétrique de type AA'BB' ;
- un grand pic assez fin à 7,50 ppm, séparant les 2 massifs symétriques, comptant pour 10 protons, attribuable aux protons des 2 phényles en 9 et 10.



Il a été possible d'attribuer :

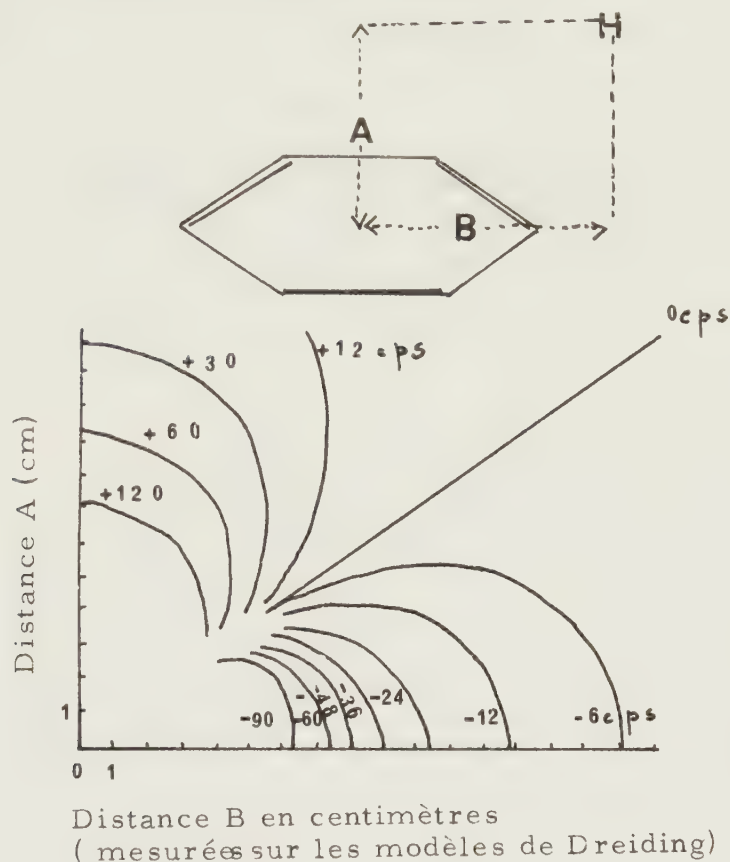
- le massif situé à champ faible de 7,90 à 7,55 ppm aux protons H_1 , H_4 , H_5 , H_8 (AA')
- le massif situé à champ fort de 7,45 à 7,10 ppm aux protons H_2 , H_3 , H_6 , H_7 (BB').

On observe cette fois une parfaite symétrie du spectre, le petit couplage précédemment mentionné ayant disparu puisque 2 substituants phényles remplacent les protons H_9 et H_{10} responsables de ce couplage dans l'anthracène.

L'attribution des massifs aux protons du diphenyl-9,10 anthracène devient de ce fait plus difficile.

Néanmoins, on peut prévoir, d'après les propriétés d'anisotropie du noyau aromatique, que l'introduction de 2 phényles en 9 et 10 de l'anthracène modifiera les déplacements chimiques des 2 groupes de protons H_1 , H_4 , H_5 , H_8 et H_2 , H_3 , H_6 , H_7 par rapport à l'anthracène. Pour estimer l'importance de cet effet, nous nous reportons aux abaques de C.E. Johnson et F.A. Bovey (10), qui permettent de prévoir le blindage ou le déblindage subi par un proton au voisinage d'un noyau aromatique, en mesurant

sur les modèles de Dreiding les distances du proton au plan du noyau (A) et au centre du noyau (B) Fig. 1.



Ainsi, peut-on estimer que l'influence du phényle en 9 est négligeable sur les protons H_3 et H_4 et qu'elle est au maximum de 1,5 ppm sur le proton H_1 et de 0,2 ppm sur le proton H_2 , dans le sens d'un déplacement vers les champs forts.

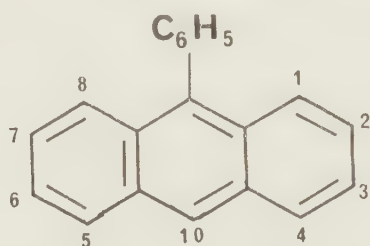
Par conséquent, il est possible d'attribuer :

- le massif situé de 7,90 à 7,55 ppm aux protons H_1 , H_4 , H_5 , H_8 (AA') et le massif situé de 7,45 à 7,10 ppm aux protons H_2 , H_3 , H_6 , H_7 (BB').

L'attribution inverse entraînerait un déblindage des protons H_2, H_3, H_6, H_7 , ce qui ne peut absolument pas se justifier étant donné la position de ces protons par rapport aux phényles 9 et 10.

Ces attributions seront confirmées par l'analyse du spectre du phényl-9 anthracène.

3*) Le spectre du phényl-9 anthracène se compose en particulier, d'un proton déblindé à 8,45 ppm attribuable à H_{10} , analogue aux protons méso de l'anthracène.



Comme l'indiquent des expériences de double irradiation effectuées à 100 MHz, ce proton est légèrement couplé avec les protons H_1 et H_8 , que l'on peut ainsi localiser vers 7,7 ppm.

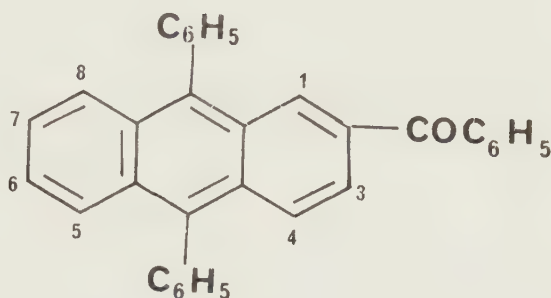
Les protons H_4 et H_5 apparaissent vers 8 ppm, soit dans la même région que les protons correspondants de l'anthracène lui-même ; l'analyse de ce spectre met donc en évidence le déplacement vers les champs forts des protons H_1 et H_8 , induit par l'introduction du phényle en 9.

Ce résultat est en accord avec les attributions que nous avons effectuées lors de la discussion du spectre du dérivé diphénylé.

4*) Spectre du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène.

On remarque un proton déblindé à 8,25 ppm avec 2 petits couplages méta, para, de l'ordre de 1 hertz. Seul H_1 peut présenter de tels couplages dans la molécule, et, le déplacement chimique observé vers les champs faibles est convenable pour 1 proton situé sur un

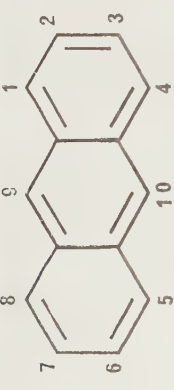
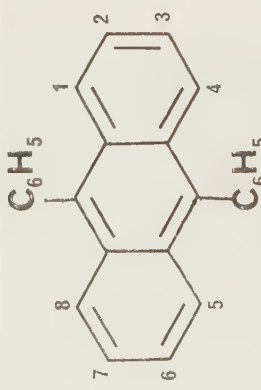
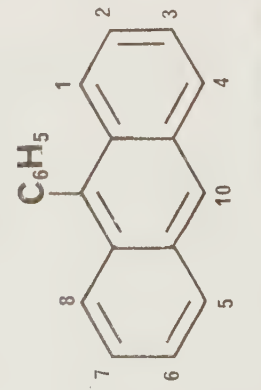
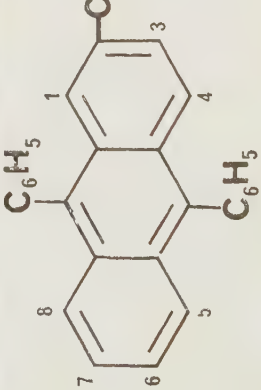
sommet α du diphényl-9, 10 anthracène et soumis à l'influence d'un benzoyle en ortho.



Le proton H_3 est déblindé par le benzoyle en ortho, il ne sort pas avec les protons H_6 , H_7 , il apparaît vraisemblablement vers 7, 8 ppm dans un massif où l'on rencontre les 2 protons en ortho du carbonyle sur le benzoyle et les protons H_4 , H_5 , H_8 qui sortent avec un déplacement chimique semblable dans le diphényl anthracène.

Il ne peut s'agir de l'isomère substitué en α : benzoyl-1 diphényl-9, 10 anthracène car dans ce composé, le proton le plus déblindé serait H_2 , il aurait des couplages ortho, méta ; se présenterait à l'état de quadruplet et serait, par suite de sa position en 2 par rapport au phényle 9 beaucoup moins déblindé que le proton H_1 observé à 8, 25 ppm.

Spectres RMN enregistrés dans CDCl_3 - δ en ppm

	$\text{H}_9\text{-H}_{10}$ singulet 8, 4	$\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$ massif de 8, 25 à 7, 75	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$ massif de 7, 55 à 7, 15
	$\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$ massif de 7, 90 à 7, 55	$\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$ massif de 7, 90 à 7, 55	$2 \text{ } \Phi$ singulet 7, 50 $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$ massif de 7, 45 à 7, 10
	H_{10} singulet 8, 45	H_4, H_5 massif autour de 8	$\text{H}_1\text{-H}_8$ massif autour de 7, 7 $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$ massif de 7, 60 à 7, 20
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	H_1 triplet 8, 25	$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$ 2H en ortho du CO sur le benzoyl massif autour de 7, 8	$2 \text{ } \Phi$ H_6, H_7 , et 3H du benzoyl massif de 7, 70 à 7, 20

B- OXYDATION DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE

L'oxydation a été conduite de deux façons :

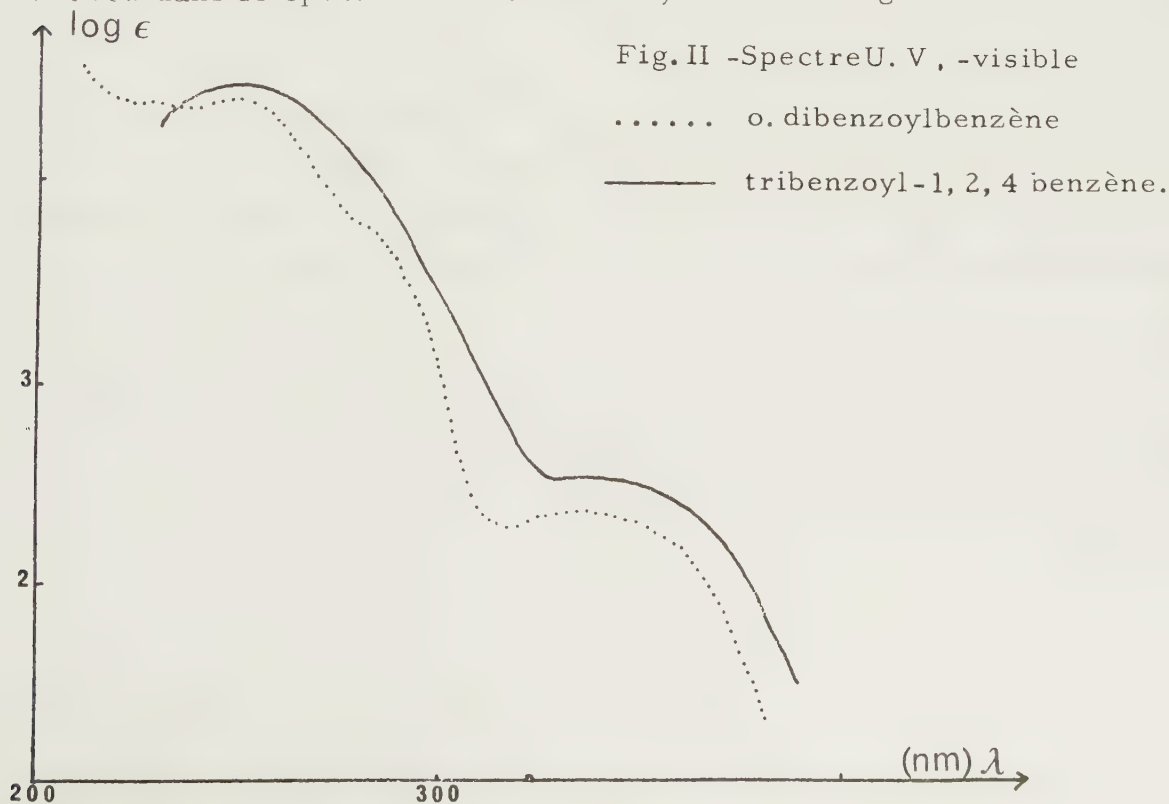
1°) Oxydation dans des conditions brutales : le tribenzoyl-1, 2, 4 benzène :

Il est bien connu que l'acide acétique augmente considérablement le pouvoir oxydant de l'anhydride chromique et, dans ces conditions, le diphenyl-9, 10 anthracène se coupe en fournissant de l'orthodibenzoylbenzène (11).

Le benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène subit une coupure oxydante du noyau central en 2 polycétones.

- L'une est l'orthodibenzoylbenzène (Rdt 25%)
- L'autre doit être, d'après ce mode de formation, le tribenzoyl-1, 2, 4 benzène, qui n'était pas décrit (Rdt 46%).

L'analyse centésimale est en accord avec la formule $C_{27}H_{18}O_3$; dans le spectre infra-rouge, on remarque particulièrement deux bandes intenses situées à 1660 et 1675 cm^{-1} , dues aux carbonyles ; le spectre U. V. pris en solution dans le THF présente 2 maximum [λ max en nm ($\log \epsilon$)] 335(2,64) et 256 (4,51), comparables à ceux observés dans le spectre de l'o. dibenzoylbenzène (Fig. II).

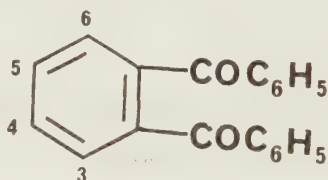


Le spectre RMN du tribenzoyl-1, 2, 4 benzène a été analysé à partir du spectre de l'o. dibenzoylbenzène

- Spectre RMN de l'ortho-dibenzoylbenzène :

Enregistré dans CDCl_3 , il présente :

- un multiplet vers 7, 65 ppm comptant pour 4 protons
- un pic à 7, 55 ppm pour 4 protons.
- un massif de 7, 50 à 7, 25 ppm comptant pour 6 protons.



Le multiplet est attribué aux protons situés en ortho du carbonyle sur les benzoyles : ils apparaissent à champ faible du fait de l'influence du carbonyle (effet de conjugaison à travers l'espace) et sous forme de multiplet (couplages avec les autres protons des noyaux aromatiques).

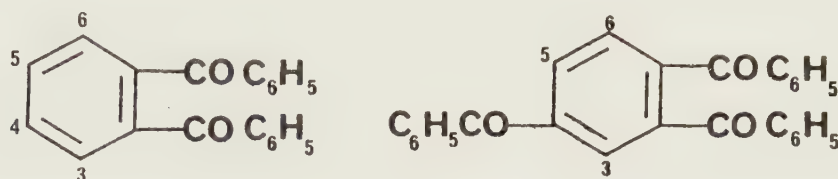
L'attribution inverse de ce multiplet aux protons $\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6$ ne peut se justifier, car, les couplages de H_3 par exemple avec les autres protons seraient plus simples du fait de la disubstitution symétrique en ortho du noyau aromatique.

On constate de ce fait que le pic à 7, 55 ppm doit être attribué aux 4 protons $\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6$. Ceux-ci apparaissent sous forme d'un spectre du type A_4 , alors qu'on aurait pu s'attendre à un spectre de type AA'BB' (protons H_3 et H_6 d'une part, H_4 et H_5 d'autre part).

Il s'ensuit que les protons H_3, H_6 sortent à des champs plus forts que les protons en ortho du carbonyle sur les benzoyles et que les protons H_4, H_5 sortent à des champs plus faibles que les protons ayant une situation semblable sur les benzoyles.

- Spectre RMN du tribenzoyl-1, 2, 4 benzène :

L'introduction d'un benzoyle en 4 sur l'orthodibenzoylbenzène entrainera un même déplacement chimique vers les champs faibles des protons H_3 et H_5 alors que H_6 apparaîtra dans la même région que le proton H_6 de l'o. dibenzoylbenzène.



Le spectre RMN pris en solution dans CDCl_3 révèle :

- un sextuplet symétrique à 7,95 ppm comptant pour 2 protons
- un doublet comptant pour 1 proton à 7,65 ppm
- 2 massifs complexes : l'un vers les champs faibles de 7,85 à 7,55 ppm comptant pour 6 protons, l'autre situé de 7,55 à 7,15 ppm comptant pour 9 protons.

L'allure du sextuplet est donnée dans la figure IIIa. D'un tel spectre, il est difficile de faire des attributions.

La méthode de la double irradiation, nous a permis tout d'abord de localiser la position de H_6 à 7,65 ppm analogue à celle de H_6 à 7,55 ppm dans l'o. dibenzoylbenzène et, ici, caractérisé sous forme de doublet.

Ensuite, c'est un effet de solvant qui a différencié les déplacements chimiques de H_3 et H_5 .

Par addition d'une goutte de benzène dans la solution chloroformique, on s'aperçoit que le massif à 7,95 ppm disparaît pour faire

place à un doublet et un quadruplet suivant la figure III-b.

Le quadruplet est attribué à H_5 , couplage J ortho (8Hz) et J méta (1,5 Hz), le doublet ne présentant qu'un couplage J méta (1,5 Hz) est attribué à H_3 .

L'analyse de ce spectre établit évidemment les positions respectives des 3 restes benzoyles.

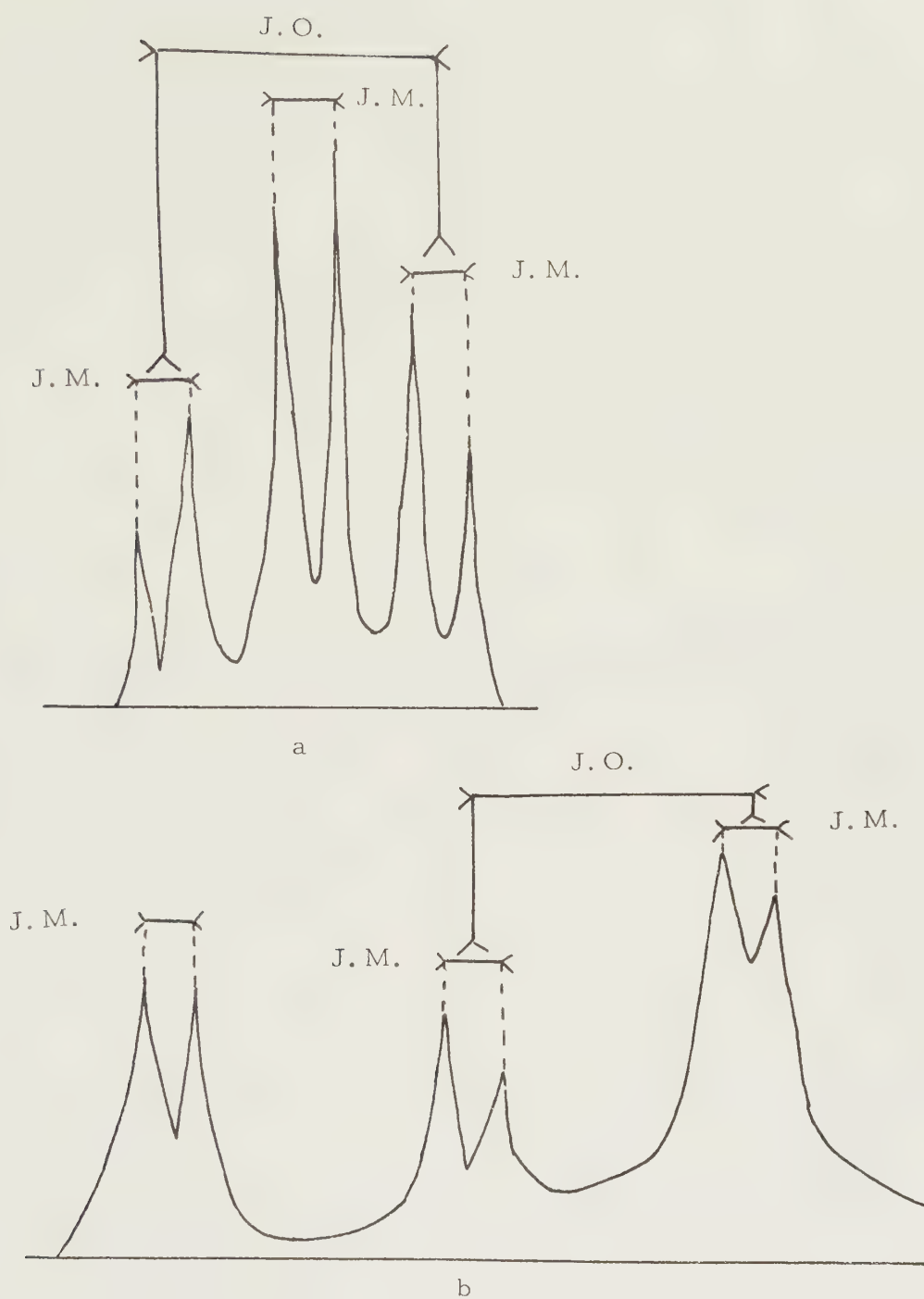


Fig. III

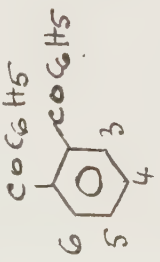
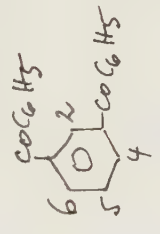
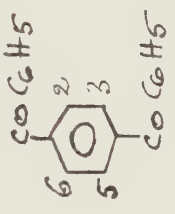
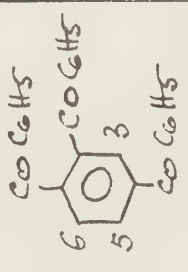
Spectre RMN tribenzoyl-1, 2, 4 benzène

a solution CDCl_3 b solution CDCl_3 et 1 goutte de benzène

Tableau comparatif des dibenzoylbenzènes

et du tribenzoyl-1, 2, 4 benzène

Spectres RMN enregistrés dans CDCl_3 - δ en ppm

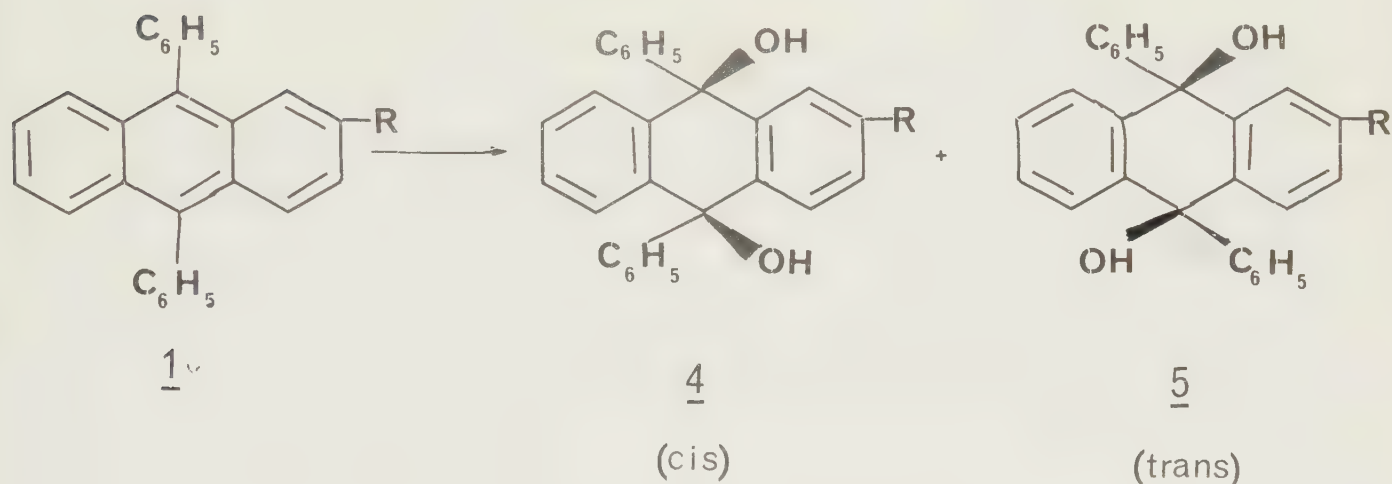
				
Protons du cycle disubstitué ou trisubstitué	$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6$ (1 singulet) 7, 55	H_2 (triplet) 8, 15 H_4, H_6 (quadruplet) 7, 95 H_5 (triplet) 7, 55	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_6$ (1 singulet) 7, 85	H_3, H_5 (sextuplet) 7, 95 H_6 (doublet) 7, 65
Protons des benzoyles	4H en ortho du benzoyle (multiplet) autour de 7, 65 6H restants massif 7, 50-7, 25	4H en ortho du benzoyle (quadruplet) autour de 7, 75 6H massif 7, 55-7, 30	4H (quadruplet) 7, 80 6H massif 7, 55-7, 30	6H en ortho des 3 benzoyles massif 7, 85-7, 55 9H massif 7, 55-7, 15

2*) Oxydation douce : les diquinols

L'addition de bichromate de potassium à une solution acétique du dérivé anthracénique 1 entraîne une oxydation douce du noyau en diphényl-9, 10 dihydroxy-9, 10 anthracène.

Déjà étudiée par P. de Bruyn, cette oxydation avait conduit à un seul composé de configuration non définie.

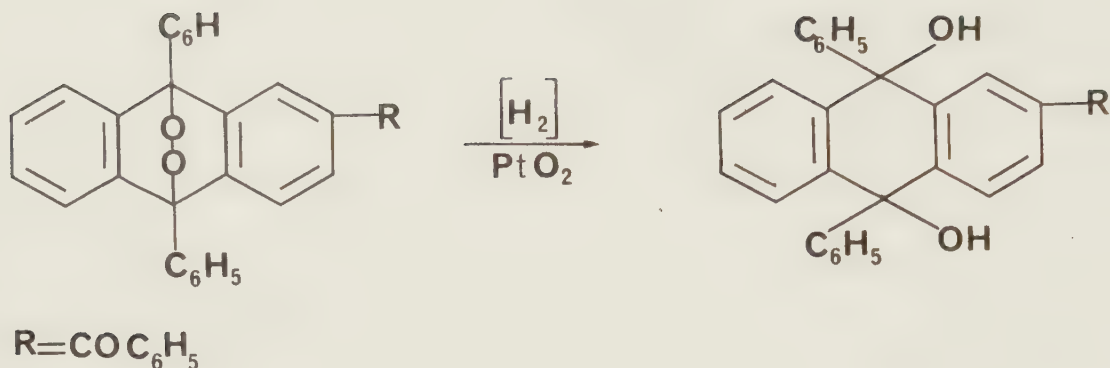
En soumettant le produit obtenu dans les mêmes conditions, à une chromatographie sur couche mince préparative, on s'est aperçu qu'il s'agissait en fait d'un mélange de 2 composés. Les produits, ainsi séparés, Finst. = 119-120°C et Finst. = 135-136°C sont les deux diquinols stéréoisomères.



La stéréochimie de ces deux isomères est démontrée par réaction chimique.

- Configuration des diquinols

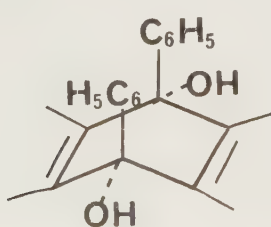
Lors de l'étude du photooxyde de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène, la réduction catalytique du pont peroxydique conduit à l'un des composés précédents celui qui fond à 135-136°C et qui, par conséquent, ne peut être que le diquinol cis 4.



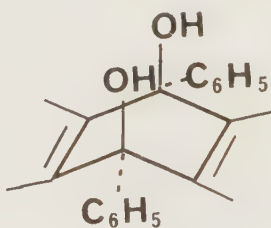
- Conformation des diquinols :

Il a été constaté que les dérivés dihydro-9, 10 disubstitués 9, 10 anthracéniques possèdent un cycle central non plan dans une conformation bateau.

Il s'ensuit que le diol cis peut présenter deux conformations selon que les substituants phényles sont en positions diaxiales 4a ou diéquatoriales 4b. Ces deux conformations peuvent être schématisées de la manière suivante :

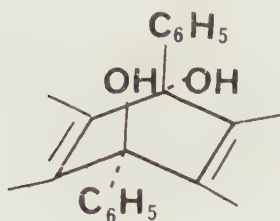
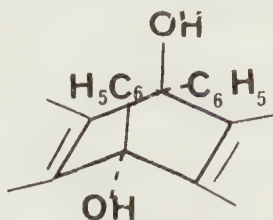


4a



4b

Le diol trans, par contre, aura deux conformations axiale-équatoriale.

5a5b

Les modèles moléculaires montrent qu'il doit exister vraisemblablement des interactions entre les substituants méso et les hydrogènes situés sur les sommets α des benzo latéraux, et, comme les contraintes stériques sont d'autant plus importantes que les substituants en position équatoriale sont plus volumineux, on peut envisager que la conformation diaxiale 4a est la conformation privilégiée des composés cis.

Il est à noter d'ailleurs que les études faites sur les dérivés dihydroanthracéniques ont montré que les substituants volumineux gênés par les protons benzo, se bloquaient en conformation quasi-axiale (12).

- Etudes spectrales :

L'étude du spectre infra-rouge en solution à diverses dilutions du diquinol cis ne met pas en évidence de liaisons intramoléculaires, néanmoins, ce n'est pas un argument suffisant pour éliminer la position diéquatoriale des substituants phényles dans 4b, car il est probable que, dans cette conformation la distance entre les deux groupements hydroxyles est trop grande pour permettre une telle interaction.

A) SPECTRE INFRA-ROUGE

1*) Cas du dérivé trans 5 , Finst. = 119-120°C (composé obtenu par de Bruyn)

La région des fréquences élevées présente, lors de l'étude en solution dans CCl_4 une bande fine située à 3605 cm^{-1} , qui ne disparaît pas avec la dilution ($3 \cdot 10^{-3}\text{ M} \leq C \leq 3 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) ainsi qu'une bande de faible intensité à 3570 cm^{-1} ; elles sont attribuées à $\nu\text{ OH}$ libre. Vers 3410 cm^{-1} une bande large qui disparaît par dilution indique l'existence de liaisons hydrogènes intermoléculaires.

2*) Cas du dérivé cis 4 , Finst. = 135-136°C.

Le spectre I. R. présente 2 bandes, l'une à 3600 cm^{-1} fine et l'autre de faible intensité à 3565 cm^{-1} , comparables à celles obtenues pour le dérivé trans, attribuées à $\nu\text{ OH}$ libre. La bande large, vers 3390 cm^{-1} est due vraisemblablement à $\nu\text{ OH}$ lié intermoléculairement.

B) SPECTRES RMN

Les spectres RMN des 2 diquinols sont complexes. Néanmoins, dans la zone des protons aromatiques, on relève

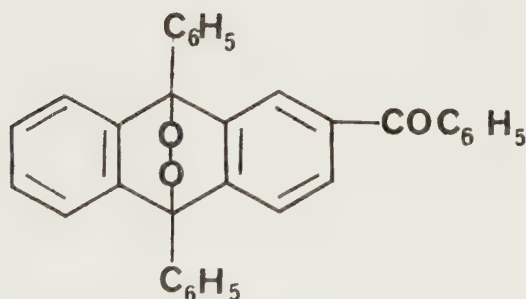
- pour le spectre du diol cis
- un doublet comptant pour 1 proton à 8 ppm
- un massif de 7,8 à 7,2 ppm à la limite duquel apparaît un pic comptant pour 10 protons à 7 ppm;
- pour le spectre du diol trans :
- un doublet à 7,75 ppm, signal d'un proton
- un massif de 7,60 à 7,20 ppm d'où aucun signal distinctif n'émerge.

La comparaison des deux spectres permettra de distinguer entre les deux conformations du diquinol cis la conformation privilégiée.

En effet, seul le spectre du composé cis présente un seul pic pour les dix protons des deux phényles. Ces protons sont équivalents et blindés à 7 ppm.

Ce signal qui différencie les phényles méso des protons du noyau anthracénique est un indice de position privilégiée de ces substituants. Il est certain que les deux phényles qui se blindent mutuellement ne peuvent être que l'un en face de l'autre et parallèles, ce qui ne peut se produire que si les deux phényles sont en position diaxiale et nous permet de considérer la conformation 4a comme privilégiée.

En outre, on constate que, dans le spectre du photooxyde du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène, où la conformation est bloquée avec les deux phényles en position diéquatoriale, les deux phényles ne se différencient pas des protons anthracéniques dans le massif de 7, 40 à 7, 60 ppm.



D'autre part, dans les spectres des deux isomères, le proton apparaissant aux champs faibles sous forme de doublet est attribué à H_1 , seul proton susceptible de présenter un couplage J méta de 1,5 Hz.

Pour le composé cis H_1 est situé à 8 ppm, pour le trans H_1 apparaît à 7,75 ppm.

Dans le spectre RMN du photooxyde, les protons H_1 , H_3 , H_4 apparaissent à champ faible dans un massif de 7,8 à 7,6 ppm. Dans ce dernier composé, de conformation bloquée, on observe un blindage des protons en α du benzo latéral par les phényles équatoriaux.

Dans le spectre du diol trans, un certain blindage est aussi constaté pour le proton H_1 , dû vraisemblablement à l'influence du phényl équatorial lorsque ce composé se trouve en conformation 5b.

La disparition de ce blindage dans le diol cis, contribue à prouver la position diaxiale des 2 phényles ; le diol cis doit donc se trouver préférentiellement dans la conformation 4a.

C - REDUCTION DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE :

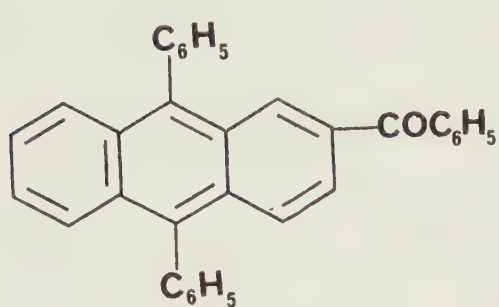
Le carbinol dérivé de 1 a été préparé par réduction chimique et photochimique.

La réduction chimique conduite dans le méthanol avec le borohydrure de potassium fournit 70% du composé 6, $F_{inst.} = 199-200^\circ C$.

La réduction photochimique de cette cétone anthracénique n'a pu s'effectuer qu'en présence d'un excellent donneur d'hydrogène : le tri n-butyl stannane (13).

L'irradiation, pendant deux heures, d'une solution benzénique de 1, contenant du tributylstannane, sous azote, protégée par

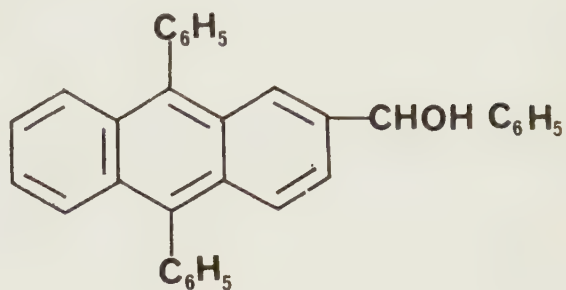
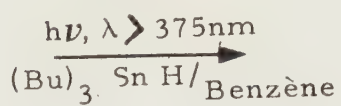
par un filtre ($\lambda > 375 \text{ nm}$) fournit 53% de carbinol 6.



1)



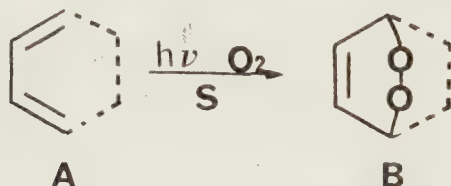
2)



II - PHOTOOXYGENATION

A) RAPPEL SUR LE MECANISME

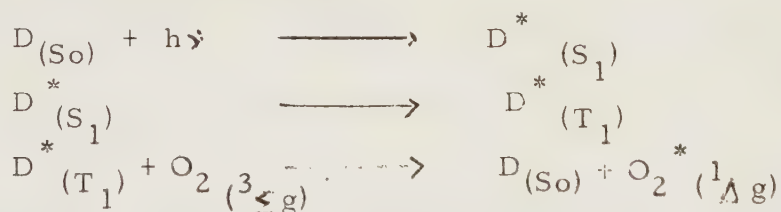
Il est bien connu que les systèmes diéniques conjugués A peuvent additionner l'oxygène moléculaire par irradiation directe ou photosensibilisée, conduisant à des endoperoxydes de type B.



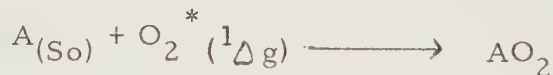
Par des procédés chimiques divers, on a fabriqué de l'oxygène excité à l'état "singulet" susceptible de se fixer sur les diènes et produisant des endoperoxydes identiques à ceux obtenus par voie photochimique.

Il a été envisagé le mécanisme suivant (14, 15) :

- formation d'oxygène excité probablement $^1\Delta g$ par transfert électronique à partir d'un donneur excité D :



- puis addition de l'oxygène excité sur un accepteur à l'état fondamental :

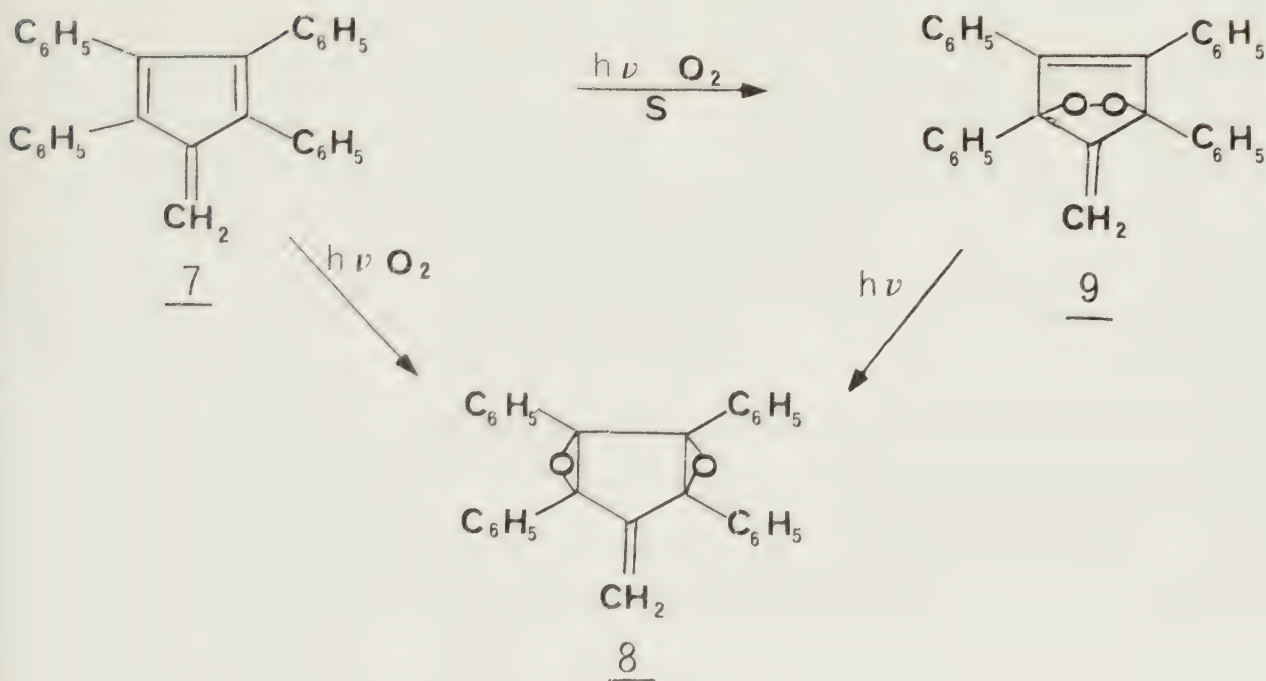


Bien souvent, en série acénique, la photooxygénation est directe, l'accepteur pouvant jouer le rôle de sensibilisateur pour l'oxygène. C'est le cas du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène.

Nous avons vérifié, en effet que, la photooxygénation d'un autre composé accepteur d'oxygène excité, est effectivement accélérée par la présence de cette cétone anthracénique.

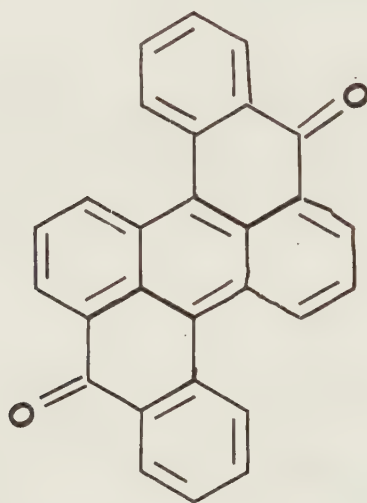
- Utilisation du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène comme sensibilisateur de photooxygénation du tétraphénylfulvène.

J. J. Basselier (16) a montré que l'irradiation directe du tétraphénylfulvène 7 conduit au bisépoxyde 8 provenant du réarrangement du photooxyde intermédiaire 9 alors que l'irradiation sensibilisée permet de s'arrêter à l'endoperoxyde 9.



On a montré par étude comparative que l'addition de 5% en poids de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène accélère de 60 fois l'addition de l'oxygène excité sur le fulvène.

L'utilisation de 1 est remarquable mais ne pourrait concurrencer l'hétérocœrdianthrone 10 dont l'emploi est encore plus efficace puisque le photooxyde de tétraphénylfulvène se forme alors en quelques secondes.



10

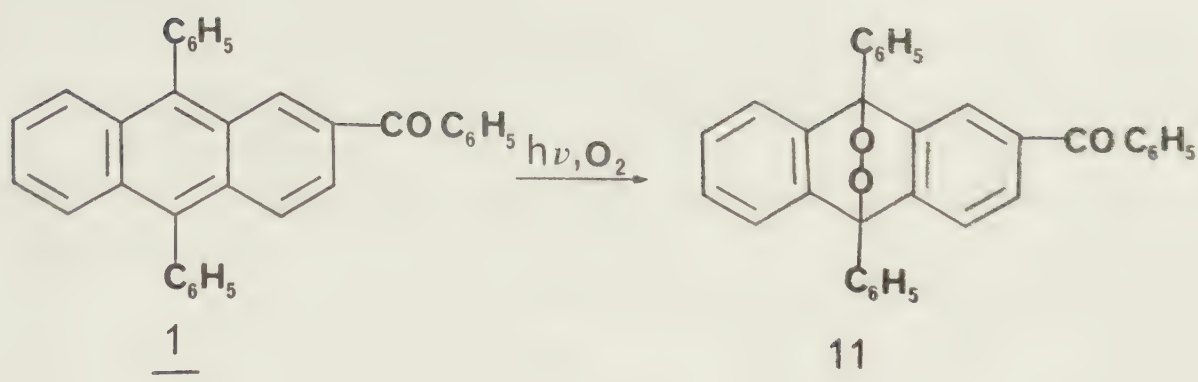
B) DEMONSTRATION DE STRUCTURE DU PHOTOOXYDE :

- Photooxygénation

Nous avons montré que le benzoyl anthracène est un excellent sensibilisateur de photooxygénation ; il sera son propre sensibilisateur.

Conduite dans le chloroforme, la photooxygénation directe est rapide, l'endoperoxyde F_{déc.} = 163-164°C avait déjà été obtenu par P. de Bruyn (6). Il avait admis la constitution 9, 10 pour le photooxyde, sur la base de l'analogie avec le photooxyde de diphényl-9, 10 anthracène.

Nous avons montré que, dans ce cas, l'addition de l'oxygène s'effectue bien en méso.



- Preuves spectrographiques :

Le spectre U. V. confirme la structure méso de cet endo-peroxyde. On observe une étroite parenté avec les spectres des diquinols 4 et 5 de structure dihydro-9, 10 anthracéniques, présentant une absorption à peu près égale dans la région 270 nm et une bande large dans la région 340 nm caractéristique de la transition $n \rightarrow \pi$, comparable au carbonyle de la benzophénone (Fig. IV).

Il s'ensuit que par le motif benzoyle, ces spectres diffèrent sensiblement de celui du photooxyde de diphenyl-9, 10 anthracène (Fig. V).

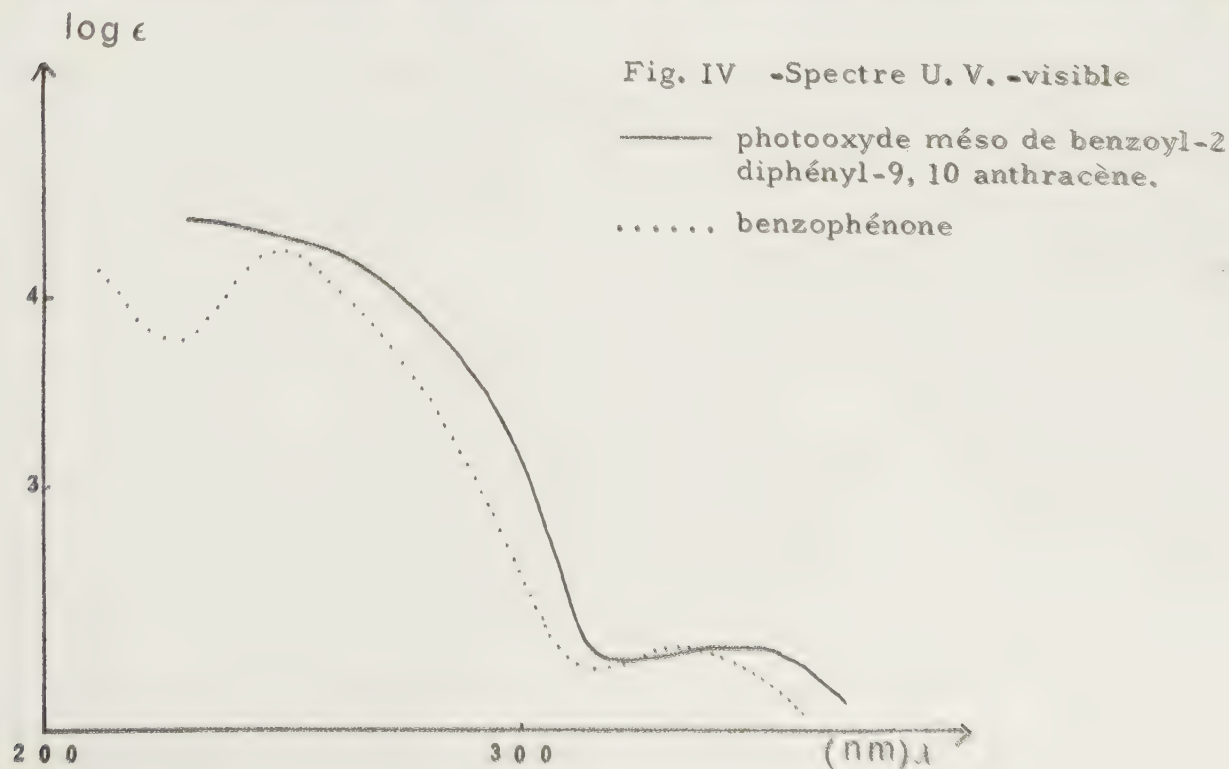
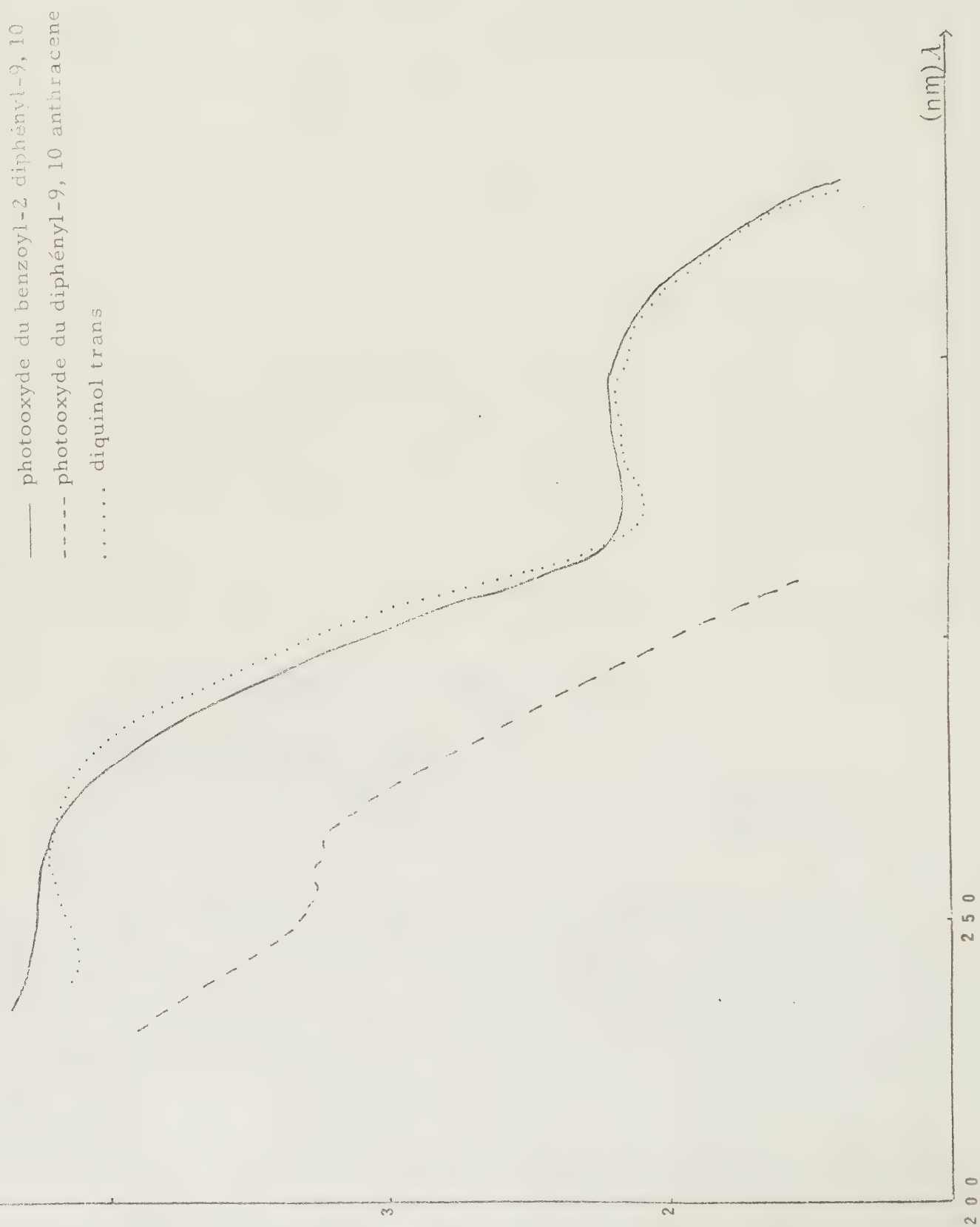


Fig. V-Spectra in V.-visible

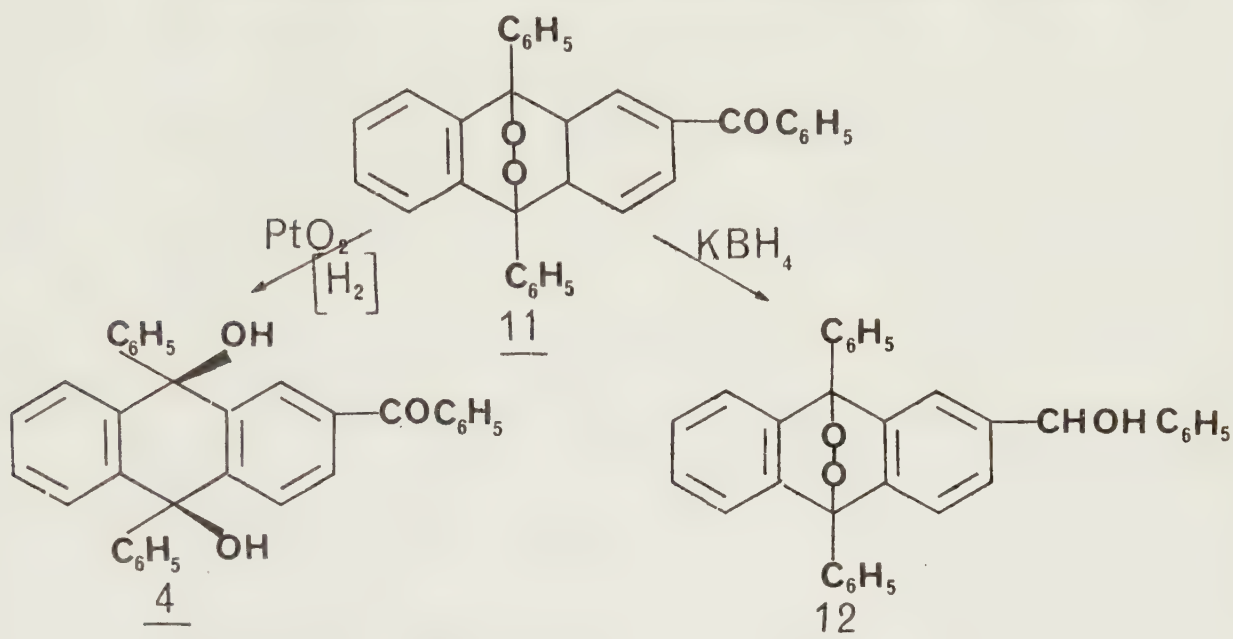


- Réductions chimiques.

La réduction du pont peroxydique du photooxyde 11 conduit au diol cis 4, cette transformation chimique caractérise la structure méso du photooxyde.

Il nous a paru souhaitable aussi, de réduire sélectivement la fonction cétone.

Ces différentes réductions sont schématisées ci-dessous.



1°) Réduction catalytique :

L'hydrogène moléculaire, en présence de catalyseur se fixe par cis addition sur le pont peroxydique pour donner le diquinol cis(1).

Au Nickel de Raney, habituellement utilisé lors de ces réductions, nous avons préféré l'oxyde de platine, plus doux afin de réduire sélectivement le pont peroxydique. Le produit obtenu s'est révélé identique, par l'épreuve du point de fusion en mélange et par le spectre I. R., à l'un des diquinols, 4, Finst. = 135-136°C obtenus par oxydation douce du benzoyl-anthracène.

2°) Réduction par les hydrure métalliques :

La réduction du carbonyle seul, sans ouverture du pont peroxydique réputé fragile, ne pouvait être réalisée que par action d'un hydrure

métallique doux. Al Li H_4 étant déjà connu en tant que réducteur de photooxydes anthracéniques diarylés en 9, 10 (17), nous avons utilisé alors le borohydrure de potassium.

En effet, la réduction conduite à froid, dans le méthanol, permet de passer du photooxyde du benzoyl-2 diphényl -9, 10 anthracène, 11, au photooxyde du carbinol correspondant, 12, Fdéc.=155-156°C, synthétisé par photooxygénation directe à partir du carbinol 6.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. A. ETIENNE, Traité de Chimie Organique de V. Grignard, Paris 1949, Tome XVII (II), 1299.
2. J. RIGAUDY, N.C. COHEN et NGUYEN KIM CUONG, C. R. 1967, 264, 1851.
3. Ch. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J.J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, C. R., 1965, 260, 5031.
4. J. GUILLAUME, Thèse Paris 1967.
5. J. RIGAUDY, J. GUILLAUME et D. MAURETTE, résultats non publiés.
6. Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, Bull. Soc. Chim., 1942(5), 9, 185.
Ch. GOBEILL, D.E.S., Paris 1967.
7. P. de BRUYN, Ann. Chim., 1945, 551.
8. L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, Bull. Soc. Chim., 1938, 5, 192.
9. N. JONATHAN, S. GORDON et B.P. DAILEY, J. Chem. Phys., 1962, 36, 2443.
10. High Resolution NMR Spectroscopy, J.W. EMSLEY, J. FEENEY, L.H. SUTCLIFFE, Vol. 2, 772, Pergamon Press.
11. C.E. JOHNSON Jr. et F.A. BOVEY, J. Chem. Phys., 1958, 29, 1012.
12. Ch. DUFRAISSE et J. Le BRAS, Bull. Soc. Chim., 1937, 4, 1041.
13. J.C. COGNACQ, Thèse, Paris 1966.
A.L. LAGOTHETIS, J. Org. Chem., 1966, 31, 3686.
J. Mac MILLAN et E.R.H. WALKER, Chem. Com., 1969, 18, 1031.
14. G.S. HAMMOND et P.A. LEERMAKERS, J. Am. Chem.Soc., 1962, 207.
15. H. KANTSKY, Biochem. Z., 1937, 291, 271.
H. KANTSKY, Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 216

16. J. J. BASSELIER, C. R. , 1964, 551.
17. A. MUSTAFA, J. Chem. Soc., 1952, 2435.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc de Maquenne ou de Köfler.

Les spectres d'absorption infra-rouge des différents composés ont été enregistrés, selon les cas, en suspension dans KBr ou l'huile de vaseline ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, soit sur un appareil Perkin-Elmer Modèle 257, soit sur le modèle 221.

Les spectres U. V. -visible ont été obtenus sur un appareil Cary, Modèle 11.

Les enregistrements RMN ont été effectués sur un spectrographe Varian, Modèle A 60 à 60 MHz ou Varian HA 100, en solution dans le deutérochloroforme ou Diméthylsulfoxyde, en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne ($\delta = 0$).

Les spectres de phosphorescence ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Jobin et Yvon, type Béarn.

Les spectres de masse ont été enregistrés soit sur un appareil AEIMS 9 à haute résolution, soit sur un appareil Hitachi RMU 6E en introduction directe, la source étant à 230°C, le potentiel d'ionisation à 70 ev.

Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été effectuées sur gel de silice Merck GF 254, activé 1/2h. à 130°C, dimension 200 x 200 x 1 mm.

Les analyses élémentaires ont été effectuées soit au Laboratoire de Microanalyse de la Société Roussel-Uclaf, soit au Laboratoire de Microanalyse de la Faculté des Sciences à qui nous adressons tous nos remerciements.

I - QUELQUES PROPRIETES DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE 1.

A - BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE 1

Il a été préparé par benzylation du diphenyl-9, 10 anthracène selon la technique décrite par P. de Bruyn (6).

Cristaux jaunes (acétonitrile), $T_{\text{inst.}} = 157-158^{\circ}\text{C.}$

Spectre I. R. (huile de vaseline):

$$\begin{aligned}\nu_{\text{C=O}} &: 1635 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{C=C}} &: 1620 - 1610 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Spectre U. V. (éther) : λ_{max} (nm) ; (log)

415 (3, 79)

397 (3, 81)

372 (3, 90)

354 (3, 73)

336 (3, 47)

270 (4, 74)

248 (4, 62)

épaulement à 285 (4, 46)

Spectre RMN (CDCl_3) :

- un triplet à $\delta = 8, 25$ ppm, H_1

- un massif autour de $\delta = 7, 8$ ppm (6H)

$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$ et les 2H en ortho du carbonyle sur le benzoyle.

- un massif de 7, 70 à 7, 20 ppm (15H)

10H des 2 phényles, H_6, H_7 et les 3H du benzoyle.

B - OXYDATION DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE :

1°) Oxydation brutale :

Préparation du tribenzoyl-1, 2, 4 benzène :

50 mg de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène 1 sont dissous dans un mélange eau-acide acétique (1-10) et on additionne 250 mg d'anhydride chromique. La solution est portée au reflux pendant 15 minutes. On verse dans l'eau et on extrait à l'éther. les produits organiques. Après séchage et évaporation du solvant, on obtient une résine incolore de 40 mg. On sépare par chromatographie sur couche mince, (éluant : benzène) deux zones importantes. En tête, on obtient 8 mg d'orthodibenzoylbenzène, Finst. = 142-144°C, Rdt. = 25%. (on a comparé avec un échantillon authentique , les points de fusion en mélange ne dépressionnent pas , et les spectres I. R. sont identiques). Dans la zone centrale, on isole 21 mg de tribenzoyl-1, 2, 4 benzène, Rdt = 46%

Cristaux incolores (éther isopropylique), Finst. = 106-107°C.

Analyse : $C_{27}H_{18}O_3$: Calc. % : C 83,06 H 4,65
Tr. % : 82,82 4,57.

Spectre I. R. (KBr) : $\nu_{C=O}$: 1660 et 1675 cm^{-1}
 ν_{ar} : 1580 et 1600 cm^{-1}

Spectre U. V. (T. H. F.) : λ_{max} (nm) ; (log ϵ)
335 (2,64)
256 (4,51)

Spectre RMN : (CDCl₃) :

- un sextuplet à δ = 7,95 ppm (2H)
- un doublet à δ = 7,65 ppm (1H) H₆
- un massif de 7,85 à 7,55 ppm (6H)
- un massif de 7,55 à 7,15 ppm (9H)

Effet de solvant; avec une goutte de benzène , on observe

que le sextuplet donne naissance à :

- un quadruplet H_5
et - un doublet H_3

2°) Oxydation douce du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène -
ne : Préparation des benzoyl-2 diphényl-9, 10 dihydro-9, 10
dihydroxy-9, 10 anthracènes 4 et 5 cis et trans.

250 mg de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène sont dissous dans 25 cm³ d'acide acétique. On porte au reflux et additionne goutte à goutte pendant 10 minutes une solution de 100 mg de $Na_2Cr_2O_7$ dans 25 cm³ d'une solution aqueuse d'acide acétique (1-1). On porte à l'ébullition pendant une heure, verse dans l'eau, extrait à l'éther et, après évaporation sous vide du solvant, la résine obtenue est chromatographiée sur CCM : éluant 90% benzène-10% éther. La zone de tête contient 24 mg de cétone 1, de la bande intermédiaire, on isole 87 mg de quinol cis 4, Rdt. = 36% ; dans la bande inférieure, on extrait 87 mg de diquinol trans 5 (36%).

Benzoyl-2 diphényl-9, 10 dihydro-9, 10 dihydroxy-9, 10 anthracène 4.
Isomère cis.

Cristaux incolores (cyclohexane-benzène), Finst. = 135-136°C.

Analyse : $C_{33}H_{24}O_3$: Calc. % : C 84, 59 H 5, 16
Tr. % : 84, 29 5, 32

Spectre I. R. (KBr) : ν_{OH} : 3440 et 3500 cm⁻¹
 $\nu_{C=O}$: 1635 cm⁻¹
 $\nu_{\overline{C}}$: 1595 cm⁻¹
(CCl₄) : ν_{OH} libre à 3600 et 3565 cm⁻¹
 ν_{OH} associé à 3380 cm⁻¹

Spectre U. V. (THF) : $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ)

344 (2, 17)

262 (4, 17)

épaulement à $\left\{ \begin{array}{l} 355 (2, 07) \\ 335 (2, 14) \end{array} \right.$

Spectre RMN (CDCl_3) :

- 1 doublet à $\delta = 8$ ppm (1H)
- 1 massif de 7,8 à 7,5 ppm (6H)

$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$ et les 2H en ortho du carbonyle sur le benzoyle.

- 1 massif de 7,5 à 7,2 ppm (5H)

H_6, H_7 et les 3H du benzoyle.

- 1 singulet à $\delta = 7$ ppm (10H)
- le signal des hydroxyles à $\delta = 3,4$ ppm.

Benzoyl-2 diphényl-9, 10 dihydro-9, 10 dihydroxy-9, 10 anthracène 5.
Isomère trans.

Cristaux incolores (cyclohexane-benzène), Finst. = 119-120°C.

Analyse : $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_3$: Calc. % : C 84,59 H 5,16

Tr. % : 84,46 5,34

Spectre I. R. (KBr) : $\nu_{\text{OH}} : 3390 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C=O}} : 1645 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C}} : 1600 \text{ cm}^{-1}$

(CCl_4) : $\nu_{\text{OH}}^{\text{libre}} \text{ à } 3610-3570 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{OH}}^{\text{associé}} \text{ à } 3420 \text{ cm}^{-1}$.

Spectre U. V. (THF) : $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ)

344 (2, 18)

262 (4, 20)

épaulement à $\left\{ \begin{array}{l} 355 (2, 09) \\ 335 (2, 15) \end{array} \right.$

Spectre RMN (CDCl_3) :

- 1 doublet à $\delta = 7,75$ ppm (1H).
- 1 massif de 7,60 à 7,20 ppm (21H)

C - REDUCTION CHIMIQUE DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10
PREPARATION DU DIPHENYL-9, 10 ANTHRYL-2,
PHENYL METHANOL 6

On dissout 300 mg de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène dans 50 cm³ de méthanol R.P. On porte au reflux, additionne par petites quantités 80 mg de K BH₄ et on laisse pendant une heure à l'ébullition. On évapore sous pression réduite l'excès de méthanol, on hydrolyse et on extrait le produit organique à l'éther. Par C.C.M. (éluant : benzène) on sépare d'une bande importante 207 mg de 6.

Cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), $F_{inst.} = 198-199^{\circ}C$. Rdt. = 69%.

<u>Analyse</u> :	$C_{33}H_{24}O$:	Calc. % :	C	90,79	H	5,54
		Tr. % :		90,50		5,78

Spectre I. R. (KBr) : $\gamma_{OH} : 3570 \text{ cm}^{-1}$
 $\gamma_{\phi} : 1600 \text{ cm}^{-1}$

Spectre U. V. (Ether) : λ_{max} (nm) (log Σ)

392	(3, 99)
372	(4, 03)
354	(3, 83)
268	(5, 09)
233	(4, 37).

PHOTOCHEMIE

Dispositif d'irradiation

La source lumineuse utilisée pour les irradiations est constituée par un arc à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500) à faisceau dirigé, équipée de lentille et fenêtre de quartz.

Le rayonnement peut être filtré par des solutions aqueuses de nitrite de potassium, contenues dans des fioles en pyrex à faces planes ($e = 1$ cm).

Les solutions à irradier sont placées dans des fioles plates en pyrex sous barbotage d'azote ou d'oxygène.

Les fioles à irradier sont plongées dans un bac en verre avec fenêtre de quartz, une circulation d'eau maintient la température à $+10^{\circ}$, la lampe d'irradiation est placée à l'extérieur, à proximité de la paroi.

II - PHOTOXYDATION DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE :

Une solution chloroformique de 300 mg de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène est irradiée en atmosphère d'oxygène, sous des longueurs d'onde supérieures à 415 nm (solution filtrante à 504g/l de KNO_2). On suit par spectroscopie U.V. la diminution des bandes anthracéniques. Après vingt minutes, celles-ci ayant disparues, la solution est évaporée, la résine obtenue est cristallisée dans CH_3CN . On obtient 256 mg de 11. Rdt. = 79%.

A - EPIDIOXY-9, 10 BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE 11.

Cristaux incolores (acétonitrile), Fdéc. = 163-164°C.

Analyse : $C_{33}H_{22}O_3$ Calc. % : C 84,96 H 4,75
Tr. % : 84,99 4,62.

Spectre I.R. (huile de vaseline) : $\nu_{C=O}$: 1655 cm^{-1}
 ν_{ar} : 1600 cm^{-1} .

Spectre U.V. (éther) : λ_{max} (nm) (log ϵ).
346 (2, 21)
256 (4, 24)
épaulements à : $\left\{ \begin{array}{l} 365 (2, 12) \\ 340 (2, 19) \\ 250 (4, 25) \end{array} \right.$

Spectre RMN ($CDCl_3$) : - un singulet à $\delta = 7,25$ ppm H_5
 H_6, H_7, H_8
- un massif entre 7,4 et 7,8 ppm
(18H).

B - DÉMONSTRATION DE STRUCTURE DU PHOTOOXYDE

1°) Réduction catalytique du photooxyde 11.

Dans un appareil de semi-microhydrogénation, on ajoute à une suspension de 100 mg d'oxyde de platine dans le THF préalablement réduit, 129 mg de photooxyde 11. L'absorption d'hydrogène est rapide et correspond après stabilisation complète à 7 cm^3 (6,2 cm^3 en théorie pour une molécule). On filtre le catalyseur, puis on évapore sous pression réduite le solvant ; 115 mg de 4 cristallisent dans cyclohexane-benzène.

Benzoyl-2 diphenyl-9, 10 dihydro-9, 10 dihydroxy-9, 10 anthracène 4

Isomère cis, Finst.=135-136°C, déjà obtenu lors de l'oxydation douce du benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène.

2*) Action du borohydrure de potassium :

120 mg de photooxyde 11 sont dissous dans 50 cm³ de méthanol RP, sous agitation. On additionne 40 mg de KBH₄ par petites portions et on laisse ainsi réagir pendant trente minutes. On évapore sous pression réduite l'excès de méthanol, hydrolyse et extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, la résine obtenue, est chromatographiée sur C.C.M., éluant benzène.

(Epidioxy-9, 10 diphenyl-9, 10 dihydro-9, 10 anthryl-2) phényl méthanol 12.

Cristaux incolores, Fdéc.=155-156°C, Rdt.=52%.

<u>Analyse</u> : C ₃₃ H ₂₄ O ₃ :	Calc. %	C	84,59	H	5,16
	Tr. %		84,70		5,29

Spectre I.R. : ν_{OH} : 3380 cm⁻¹
 $\nu_{\overline{C=O}}$: 1600 cm⁻¹

C - RÉDUCTION PHOTOCHEMIQUE DU BENZOYL-2 DIPHÉNYL-9, 10 ANTHRACÈNE.

Une solution benzénique de 75 mg de benzoyl-2 diphenyl-9-10 anthracène contenant 1 cm³ de (Bu)₃SnH est irradiée en atmosphère d'azote, sous des longueurs d'onde supérieures à 380 nm pendant 2heures. La solution benzénique est évaporée et la résine obtenue est chromatographiée sur couches minces de gel de silice (éluant : 60% benzène-40% cyclohexane).

On sépare en tête 28% de carbure de départ 11 et 43 mg de carbinol 6. Finst. = 198-199°C, Rdt. 53% - cristaux incolores ne dépressionnant pas avec le diphenyl-9, 10 anthryl-2, phenyl méthanol obtenu par réduction chimique de 11

CHAPITRE IIACTION DES ACIDES SUR LE PHOTOOXYDE DE BENZOYL-2
DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENEINTRODUCTIONI - ACTION DES ACIDES EN MILIEU AQUEUX : LES HYDROXY-
ANTHRONES .II - ACTION DES ACIDES EN MILIEU ANHYDRE : LES ACETALS
CYCLIQUES ISOMERES DU PHOTOOXYDE.

A - DONNEES SPECTRALES RMN

B - DEMONSTRATION CHIMIQUE DE STRUCTURE :

1*) Dégradation oxydante2*) Hydrolyse des isomères

Etude spectrale des produits d'ouverture

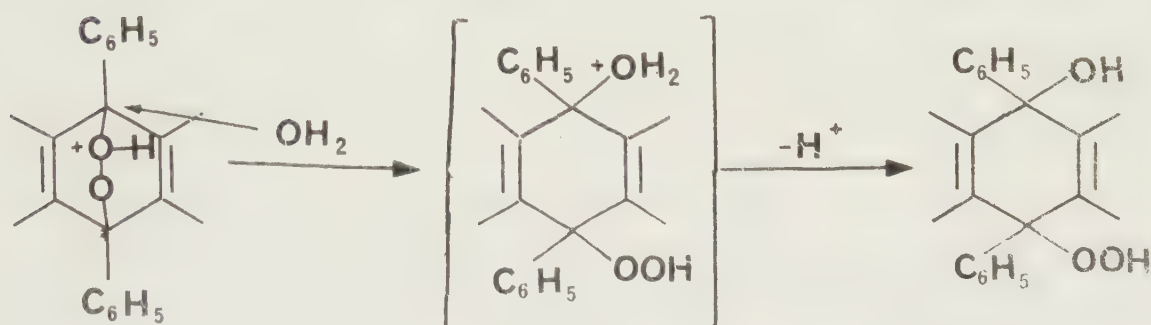
C - CONSIDERATIONS SUR LE MECANISME

CHAPITRE II

INTRODUCTION

L'action des acides protoniques sur les endoperoxydes méso anthracéniques qui se traduit par la fixation d'un proton sur l'un des oxygènes du pont épidioxy peut s'accompagner selon le milieu réactionnel :

- soit d'une ouverture hydrolytique, si le milieu contient un nucléophile tel que l'eau :

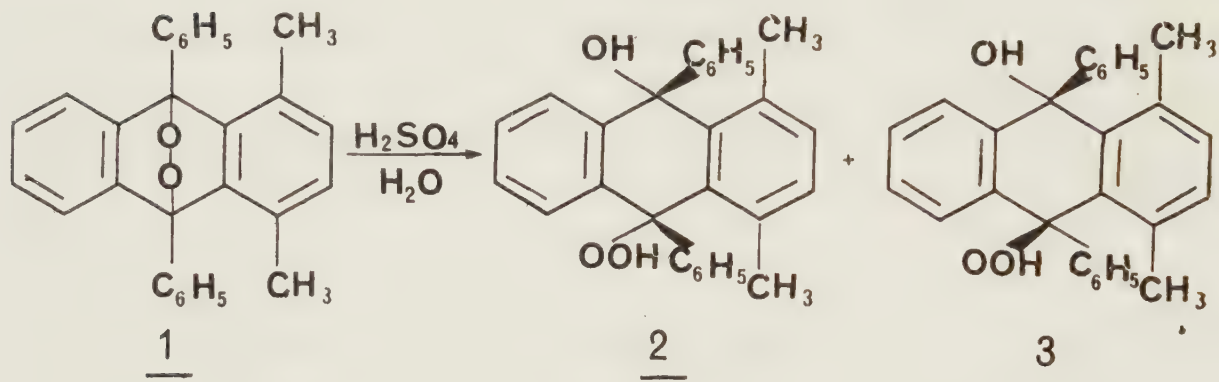


- soit d'un réarrangement, si le milieu est exempt de nucléophiles.

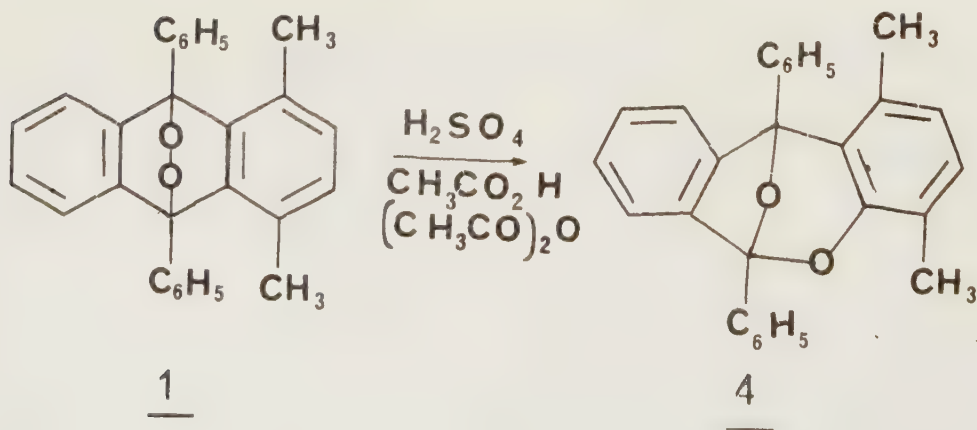


Remarque : la numérotation des formules recommence à chaque chapitre

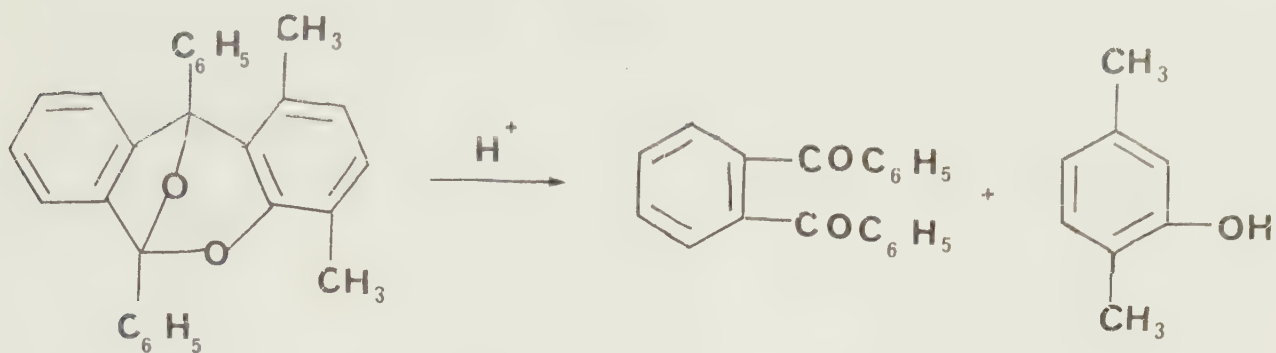
Récemment C. Brelière (1) a étudié les transformations du photooxyde méso du diméthyl-1, 4 diphenyl-9, 10 anthracène, 1. Soumis à l'action de l'acide sulfurique en milieu aqueux, celui-ci conduit à 2 hydroxy-hydroperoxydes, cis, 2, et trans, 3.



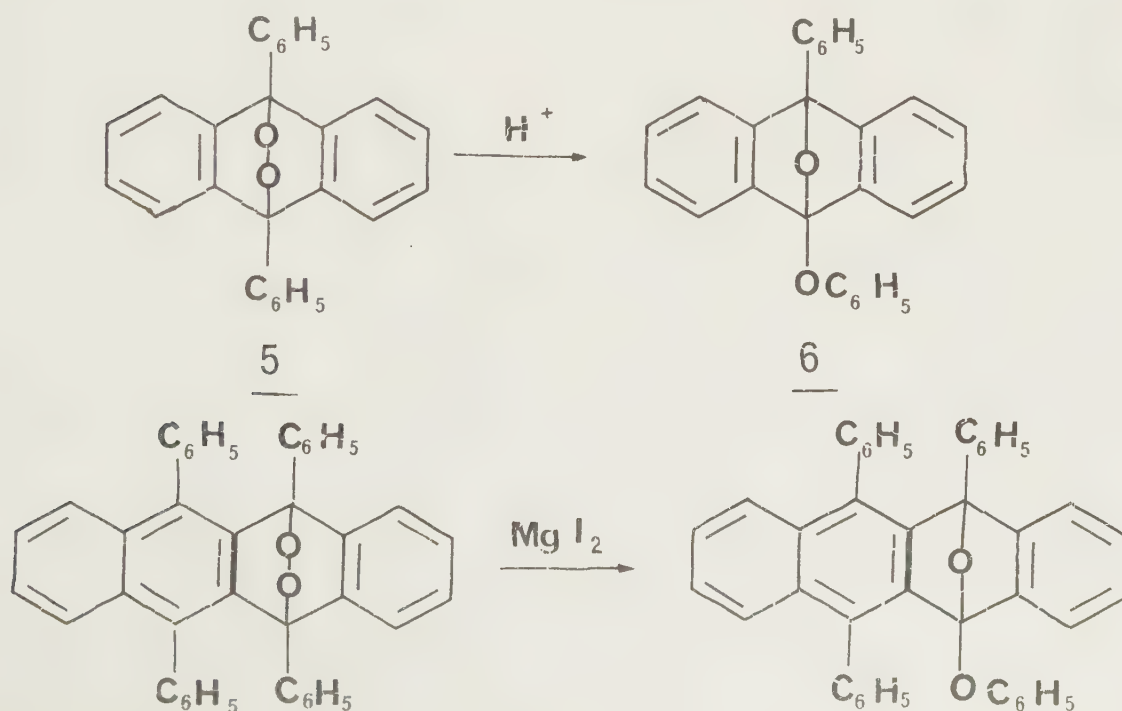
Alors que l'influence de l'acide sulfurique en milieu acétique anhydre transforme le photooxyde 1 en un composé isomère dont la structure acétal.cyclique, 4, a été démontrée par son hydrolyse et ses propriétés spectrales.



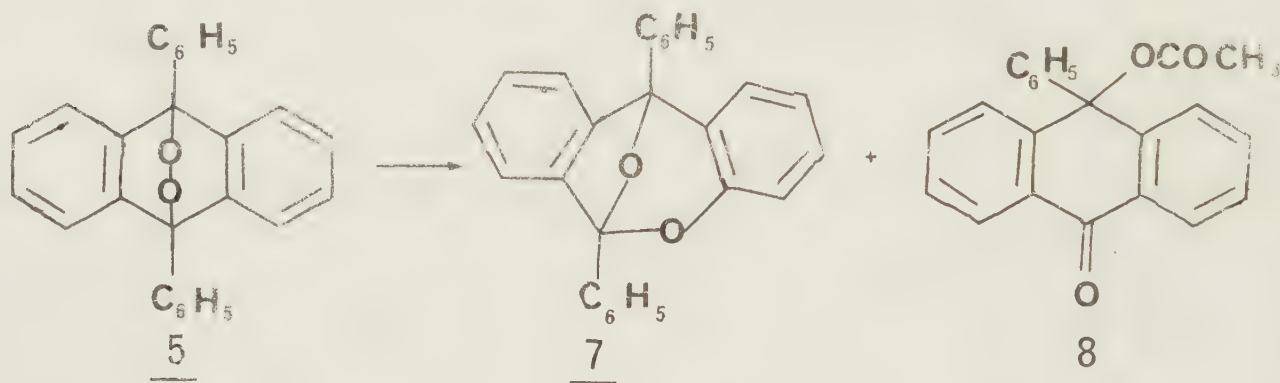
Dans des conditions assez rigoureuses, il se forme en effet de l'orthodibenzoylbenzène et du paraxylénol.



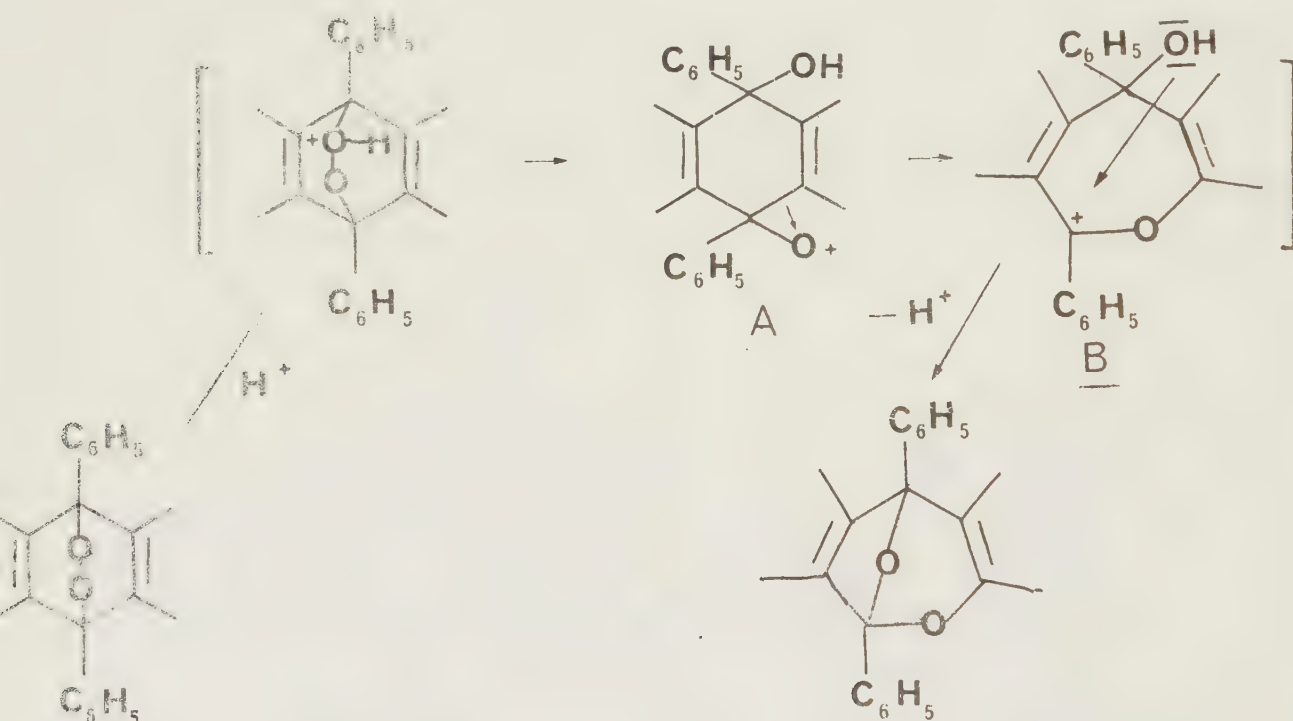
Ce nouveau type d'isomérisation chimique a conduit C. Brelière à reprendre l'étude du réarrangement du photooxyde du diphényl-9, 10 anthracène, 5, qui avait été entrepris par Ch. Dufraisse et Ch. Pinazzi (2). Ces auteurs avaient admis la structure 6, pour l'isomère du photooxyde 5, par analogie avec la structure admise pour l'isooxyde du rubrène obtenu lors de l'isomérisation chimique du photooxyde de rubrène par action de MgI_2 (3).



Elle a montré que, dans ce cas, 5 était susceptible de se transformer partiellement en un isomère de structure acétalcyclique, 7 et en acétoxyanthrone, 8. (4).

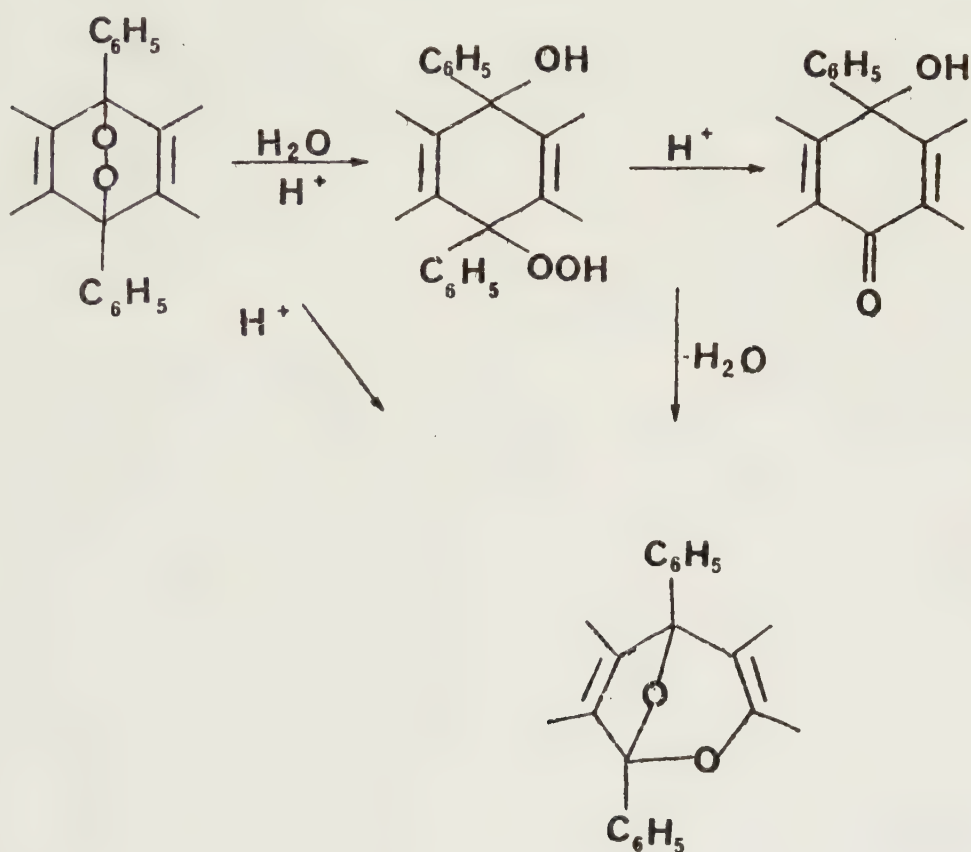


Le processus le plus probable de formation de ces isomères des triphényloxydes anthracéniques peut être schématisé comme suit :



- la protonation d'un oxygène provoque l'ouverture hétérolytique du pont peroxydique et conduit à un intermédiaire A.
- A est susceptible de se réarranger par migration à l'oxygène d'un reste fixé au carbone amenant l'insertion de l'oxygène dans le cycle, suivant B.
- la fermeture du 2ème cycle a lieu après élimination du proton.

Dans certains cas, il a été trouvé simultanément des produits de réarrangement et d'hydrolyse, il est alors possible d'admettre le tableau suivant :



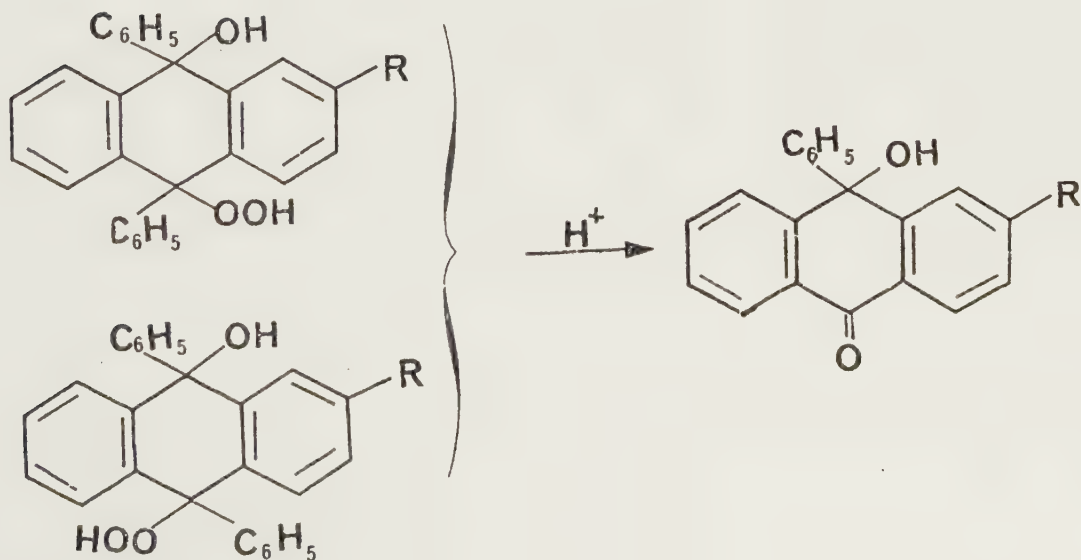
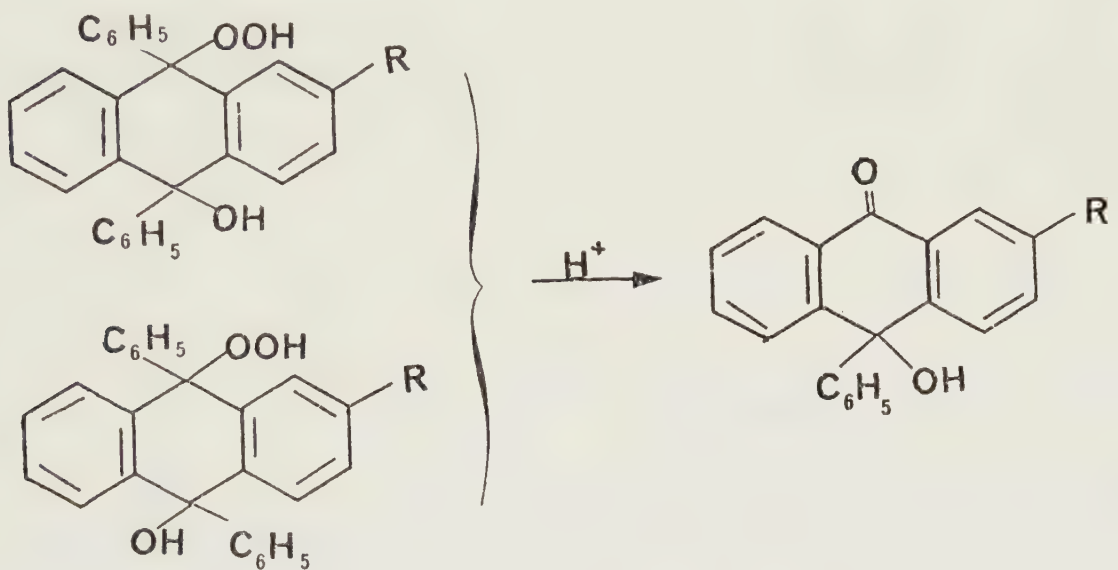
Afin d'avoir une vue d'ensemble sur les photooxydes mésoanthracéniques, il était intéressant de connaître les réarrangements chimiques du photooxyde du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène.

Les résultats observés dans ce cas particulier viennent confirmer les interprétations postulées dans les cas précédents :

- d'une part, la structure acétalcyclique paraît commune aux isomères chimiques d'endoperoxydes méso quelle que soit l'influence des substituants placés sur les noyaux latéraux du photooxyde ;
- d'autre part, ces substituants ont une influence sur la facilité du réarrangement et sur l'orientation de l'insertion de l'oxygène dans le cycle.

I - ACTION DES ACIDES EN MILIEU AQUEUX SUR LE PHOTOXYDE DE BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE.

L'acide sulfurique aqueux n'a pas d'action sur le photoxyde du benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène, 9. Il faut le soumettre à l'action des acides en milieu acétique pour observer la formation de 2 hydroxy-anthrone. Celles-ci ne peuvent provenir que de la décomposition des 4 hydroxyhydroperoxydes non isolés, qui subissent dans ce milieu très acide une coupure classique des hydroperoxydes tertiaires en hydroxy-anthrone (5).



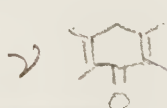
En traitant le photooxyde 9 par l'acide sulfurique à 20 % dans l'acide acétique, on observe la formation avec 77 % de rendement d'un mélange de 2 composés.

Ces deux produits, Finst. = 235-236°C et Finst. = 239-240°C, sont séparés par chromatographie sur couche mince et chacun est obtenu pur avec un rendement de 15 % environ.

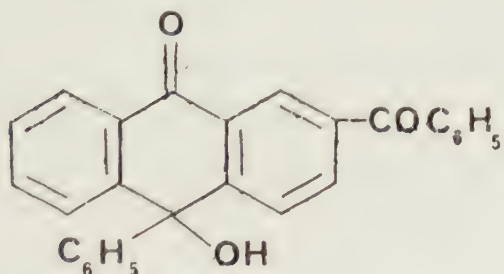
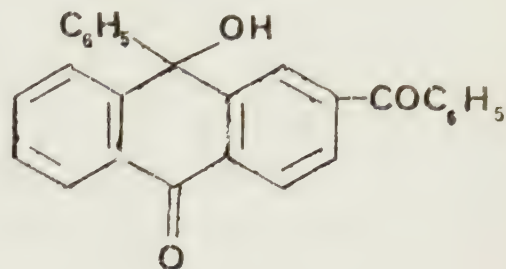
- Les analyses centésimales de ces 2 composés qui correspondent à la formule brute $C_{27}H_{18}O_3$, en font des isomères et les différentes données spectrographiques sont en accord avec des structures d'hydroxanthrones.

- Le spectre infra-rouge enregistré dans KBr révèle la présence de 2 carbonyles différents : l'un caractéristique d'un carbonyle d'anthrone (1660-1665 cm^{-1}), l'autre d'un benzoyle (1640 cm^{-1}) et on remarque aussi une bande d'hydroxyle.

Tableau I. R. ν en cm^{-1}

Produits	$\nu_{C=O}$		ν_{OH}
	ν 	ν 	
Finst. = 235-236°C	1640	1665	3430
Finst. = 239-240°C	1640	1660	3420

- C'est la comparaison des spectres RMN qui permettra d'établir la structure 10 pour le composé Finst. =235-236°C et la structure 11 pour le composé Finst. =239-240°C.

1011

Les spectres RMN ont été enregistrés dans le DMSO et les attributions suivantes ont été effectuées.

Tableau R.M.N. - solvant DMSO δ en ppm.

 Finst. =235-236°C	H ₁	H ₈	H ₃	
	8, 4 doublet (J. m. 1, 5Hz)	8, 15 multiplet	8 quadruplet (J. o. 8Hz) (J. m. 1, 5Hz)	
 Finst. 239-240°C.	H ₄	H ₅	H ₁	H ₃
	8, 3 doublet (J. o. 8Hz)	8, 2 multiplet	7, 9 doublet (J. m. 1, 5Hz)	7, 8 quadruplet (J. o. 8Hz) (J. m. 1, 5Hz)

Dans le spectre de l'isomère Finst. = 235-236°C, on remarque un proton extrêmement déblindé à 8,4 ppm avec un couplage méta ($J = 1,5 \text{ Hz}$). Dans les composés 10 et 11, ce déblindage ne peut être envisagé que pour un proton situé entre 2 carbonyles ; seul le proton H_1 de l'isomère 10 se trouve dans une telle position.

De plus, on note la présence de 2 protons déblindés, l'un sous forme de multiplet à 8,15 ppm attribuable à H_8 , l'autre apparaissant sous forme de quadruplet avec des couplages J ortho de 8 Hz et J méta de 1,5 Hz, signaux de H_3 .

Pour l'isomère 11 où les protons H_1 , H_3 , H_4 et H_5 sont tous situés en ortho d'un carbonyle, il est possible néanmoins, d'après l'allure des couplages, de localiser ces différents protons.

En effet, à 8,3 ppm apparaît un doublet avec un couplage ortho de 8 Hz, qui ne peut être attribué qu'à un proton déblindé tel que H_4 ; ensuite, le signal apparaissant sous forme de multiplet à 8,2 ppm correspond à H_5 , que l'on peut comparer, dans l'isomère 10 au proton H_8 . Le doublet à 7,9 ppm avec un couplage méta est dû au proton H_1 et le quadruplet à 7,8 ppm présentant des couplages J ortho = 8 Hz et J méta = 1,5 Hz ne peut caractériser que H_3 .

II - ACTION DES ACIDES EN MILIEU ANHYDRE SUR LE PHOTOOXYDE DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE : ISOMERISATION CHIMIQUE.

Le photooxyde du benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène, 9, soumis à l'action des acides minéraux en milieu anhydre est susceptible de subir diverses transformations.

En traitant 9 par une solution à 2% d'acide sulfurique à 66°B dans un mélange d'anhydride acétique (25%) et d'acide acétique (75%), on isole, d'une part un mélange de 2 composés isomères ne présentant pas de bande fonctionnelle en infra-rouge, avec un rendement de 50%, de d'autre part 10% de mélange des deux hydroxyanthrones.

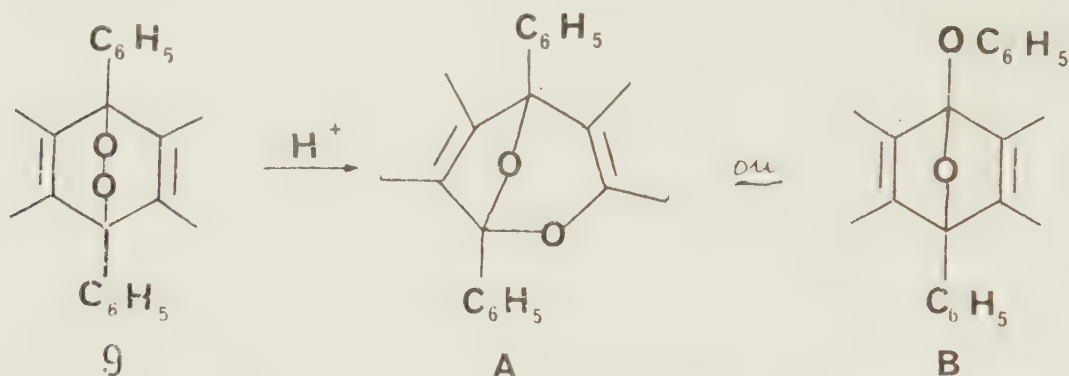
Résolu ensuite par chromatographie sur couche mince, le mélange prépondérant fournit deux composés nouveaux, l'un, $F_{inst.} = 119-120^{\circ}C$, l'autre, $F_{inst.} = 157-158^{\circ}C$, dont l'analyse centésimale est en accord avec la formule brute $C_{33}H_{22}O_3$; ce sont donc 2 isomères du photooxyde. La séparation de ces composés est très laborieuse et ne permet d'obtenir finalement que 15% de chaque produit pur.

A - DONNEES SPECTRALES :

Les composés obtenus ne présentent pas de caractère peroxydique et contrairement au photooxyde sont très stables. Les arguments spectroscopiques ne sont pas suffisants pour déterminer la structure de ces isomères mais certains peuvent diriger nos recherches.

L'absence de bande fonctionnelle en infra-rouge (en dehors de la bande du benzoyle) et l'absorption ultra-violette

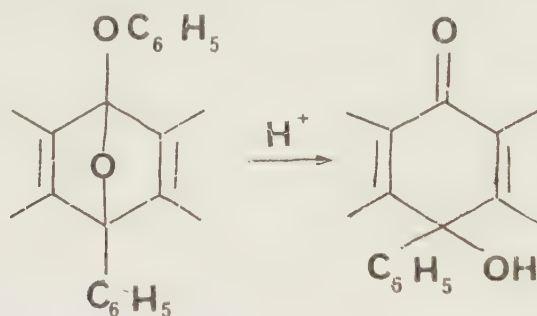
voisine de celle de la benzophénone ne permettent pas de faire une distinction entre les structures de type A ou B.



Les structures de type A impliquent la migration d'un ben alors que les structures de type B impliquent la migration d'un phényl méso.

Néanmoins, deux arguments peuvent écarter les structures du type "isooxide" B

- D'une part, une structure telle que B doit s'hydrolyser très facilement sous l'action des acides dilués en hydroxyanthrone, or nous avons constaté une grande inertie aux acides de ces composés, et quand l'hydrolyse



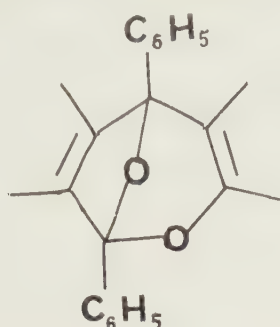
a été possible, elle n'a pas conduit à une hydroxyanthrone (6).

- D'autre part, les spectres RMN de ces composés, quoique très complexes conduisent à envisager une dissymétrie structurale des molécules qui ne peut être en accord qu'avec une structure de type A.

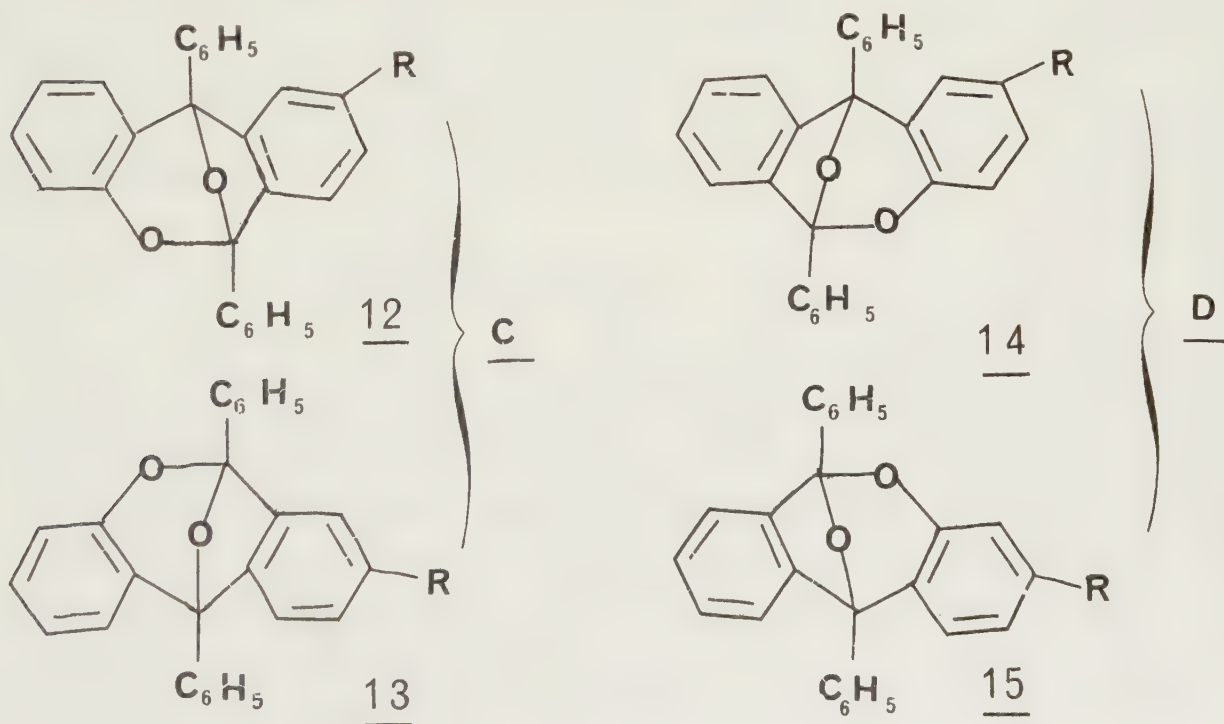
On remarque, tout d'abord, que les deux phényles méso présentent des signaux identiques. Pour chaque phényle, on note que les deux protons en ortho sont plus déblindés que les trois autres : ce qui apporte un indice supplémentaire pour écarter les constitutions de type B qui présenteraient des signaux très différents pour les deux phényles méso.

Par ailleurs, la présence dans le spectre des isomères de signaux avec de nombreux couplages entre 7, 2 et 6, 7 ppm montre qu'il existe dans le noyau central des protons blindés. Ce blindage ne pouvant

résulter que de l'influence d'un substituant oxygéné, on peut alors éliminer les structures "isooxyde" pour ces composés. Les isomères présentent donc probablement des structures acétalcycliques de type A.



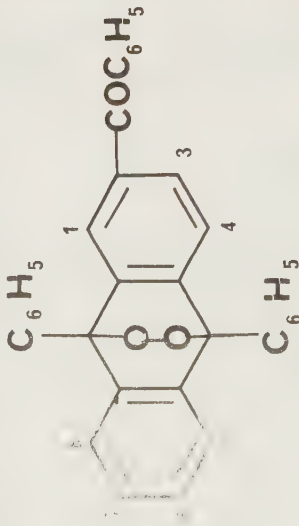
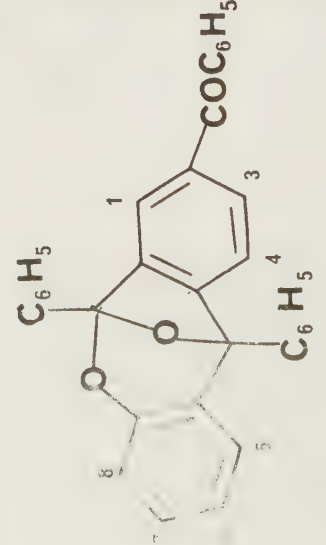
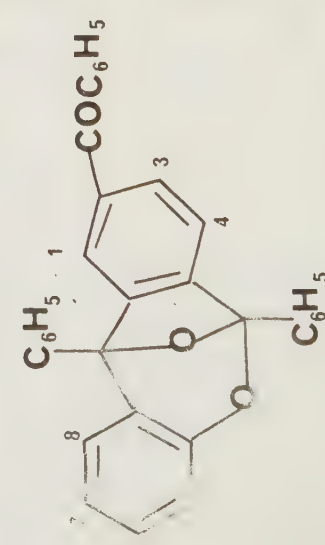
La dissymétrie due au substituant benzoyle en 2 entraîne la possibilité de formation de 4 isomères de type A; ils peuvent être groupés en 2 catégories de composés C et D suivant la position de l'oxygène intracyclique par rapport au substituant benzoyle.



Il est possible de trouver des éléments dans les spectres RMN qui permettront d'envisager préférentiellement des structures de groupe C plutôt que celles de groupe D. On trouve, en effet, pour chacun des produits un massif comptant pour 4 protons situés dans la zone de 6,7 à 7,2 ppm. Ces protons paraissent plus blindés que tous les protons du photooxyde 9, et en particulier plus blindés que H_5, H_6, H_7, H_8 qui apparaissent à 7,25 ppm.

Tableau Spectre RMN des isomères chimiques

solvant CDCl_3 - δ en ppm

	massif complexe 18H de 7, 8 à 7, 4	singulet 4H 7, 25 $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8$
	massif complexe 7H de 8 à 7, 8	massif avec nombreu couplages 4H 7, 2 à 6, 7 $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8$
	massif complexe 7H de 7, 95 à 7, 7	massif avec couplages 4H 7, 2 à 6, 7 $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8$

Le blindage de ces quatre protons dans les produits de réarrangement ne peut être dû qu'à la présence d'un substituant oxygéné. Or, si l'on considère les composés du groupe D, il n'est pas possible de trouver quatre protons pouvant subir un tel déplacement vers les champs forts. Par contre, ces signaux peuvent être attribués aux quatre protons du noyau latéral non substitué par le benzoyle dans les composés du groupe C.

B - DEMONSTRATION CHIMIQUE DE STRUCTURE :

Les éthers et acétals cycliques sont réputés difficiles à hydrolyser (7) ; par ailleurs, des conditions particulièrement brutales sont nécessaires pour obtenir des coupures d'éther ou d'acétal phénoliques

On a noté, par exemple, que l'éther diphenylique du benzopinacol qui présente une similitude de structure avec nos composés est stable en présence d'une solution acétique d'acide perchlorique (8).

Nous avons par suite envisagé tout d'abord une dégradation oxydante.

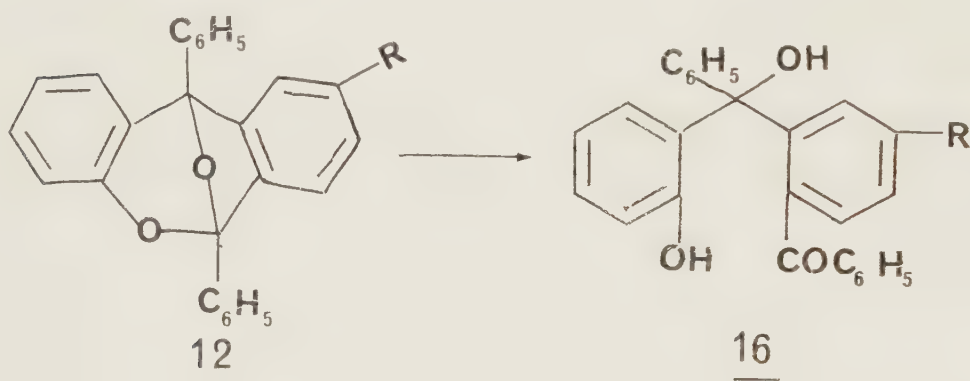
1°) Dégradation oxydante :

En traitant les deux isomères par une solution acétique d'anhydride chromique, on isole dans chacun des cas, 50% environ de tribenzoyl-1, 2, 4 benzène, composé nouveau, déjà obtenu lors de la coupure oxydante du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène.

L'obtention de ce composé confirme bien l'hypothèse de constitutions acétalcycliques de ces isomères et en plus limite nos recherches aux composés du groupe C, car seules les structures 12 et 13 sont compatibles avec la formation du tribenzoyl-1, 2, 4 benzène.

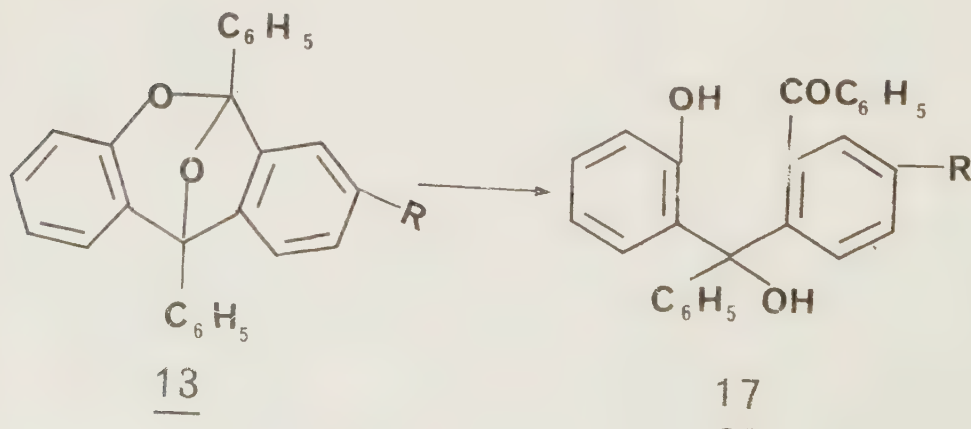
2°) Hydrolyse des isomères :

De nombreuses conditions d'hydrolyse ont été essayées en vue d'obtenir les produits d'ouverture des isomères, car le tribenzoylbenzène obtenu dans des conditions brutales doit résulter d'une coupure oxydante de composés intermédiaires d'ouverture. Effectivement, l'isomère Finst. : 157-158°C, soumis à l'action d'une solution d'acide perchlorique à 20% dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, conduit à un composé, Finst. = 135-136°C, (Rdt. 55%) dont l'analyse centésimale est en accord avec la formule brute $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_4$ et pour lequel on a pu établir la structure 16. L'isomère Finst. = 157-158°C devrait donc posséder la structure 12.



De même, à partir de l'isomère Finst. = 119-120°C, on a obtenu le produit d'ouverture 17 (Rdt. 53%).

Ce qui permet d'attribuer à cet isomère la structure 13.



Les structures des produits d'ouverture ont été établies par spectrographie.

Etude spectrale des produits d'ouverture.

L'étude I. R. donnera quelques renseignements, par ailleurs, les spectres U. V. et RMN permettront de différencier chaque produit d'hydrolyse, par suite les structures des isomères se déduiront directement.

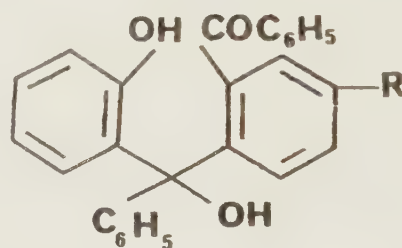
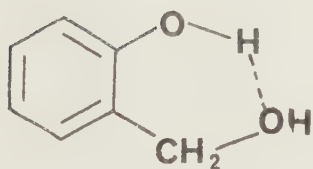
- Les spectres I. R.

L'étude a été faite en solution dans le tétrachlorure de carbone aux concentrations suivantes : $2 \cdot 10^{-3} \leq C \leq 10^{-5}$. Elle met en évidence d'importantes liaisons hydroxyles intermoléculaires mais ne permet pas de distinguer les différents ν_{OH} .

Tableau Infra-Rouge ν_{OH} en cm^{-1}

	ν_{OH}		
	2 pics		bande large
Isomère 16	3595	3560	3330
Isomère 17	3595	3565	3335

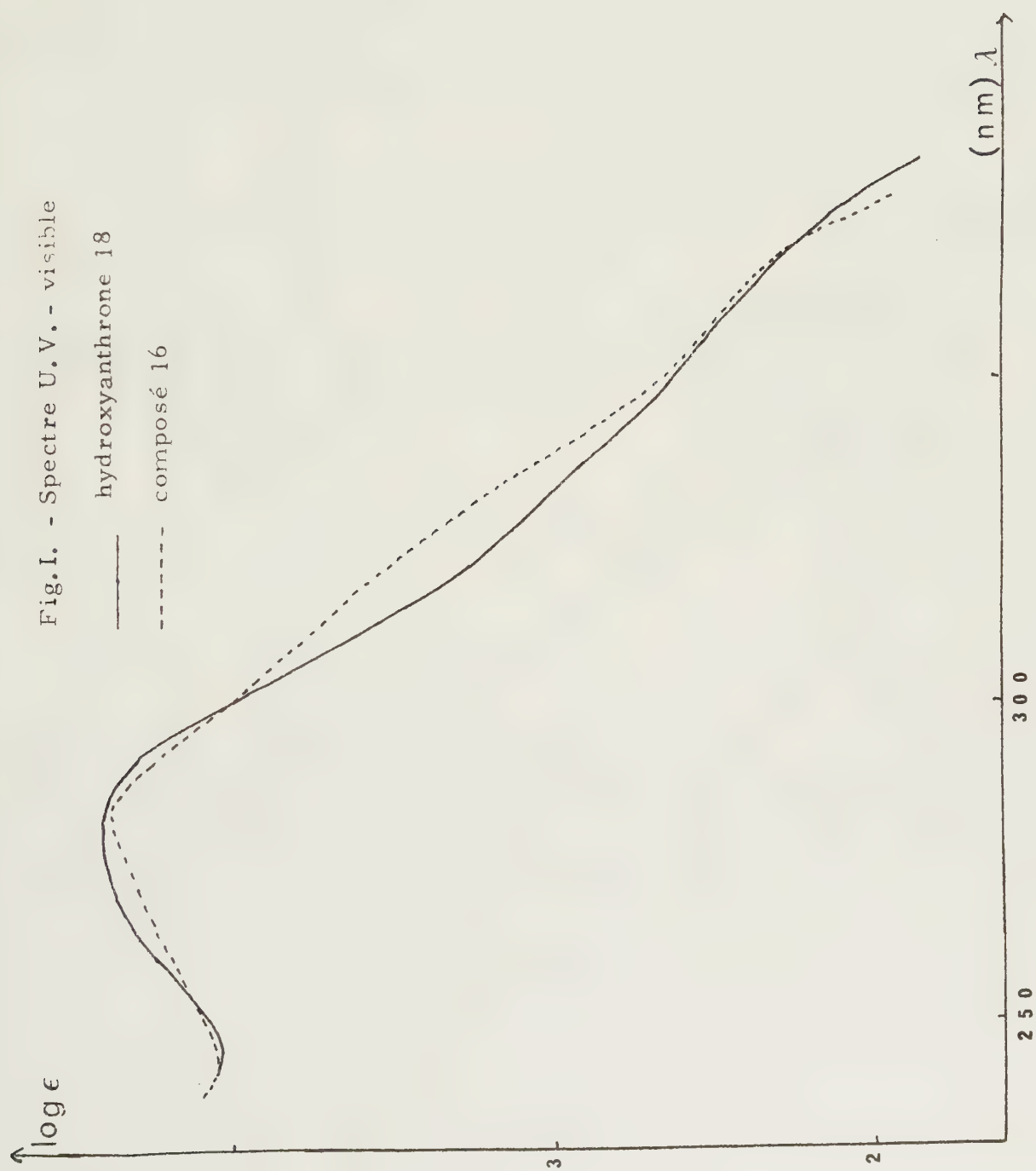
La bande large, peu importante, située vers 3330 cm^{-1} disparaît beaucoup plus rapidement que les deux pics, elle est dûe vraisemblablement à des liaisons inter-moléculaires entre hydroxyles phénoliques ou alcooliques ou mixtes. Il est certain qu'une chélation entre ν_{OH} phénolique et ν_{OH} alcoolique intramoléculaire comme celle observée par A.E. Martin (9) dans le spectre I.R. de l'ortho-hydroxybenzylcarbinol doit difficilement s'effectuer à cause de l'encombrement de la molécule.



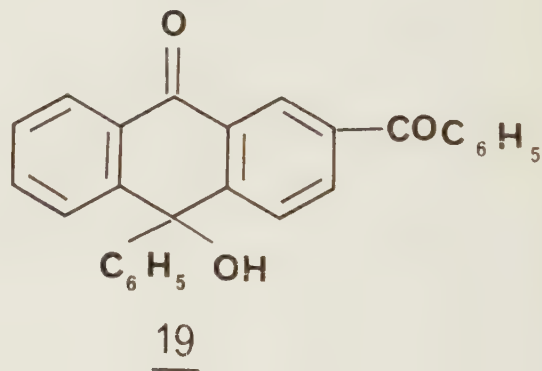
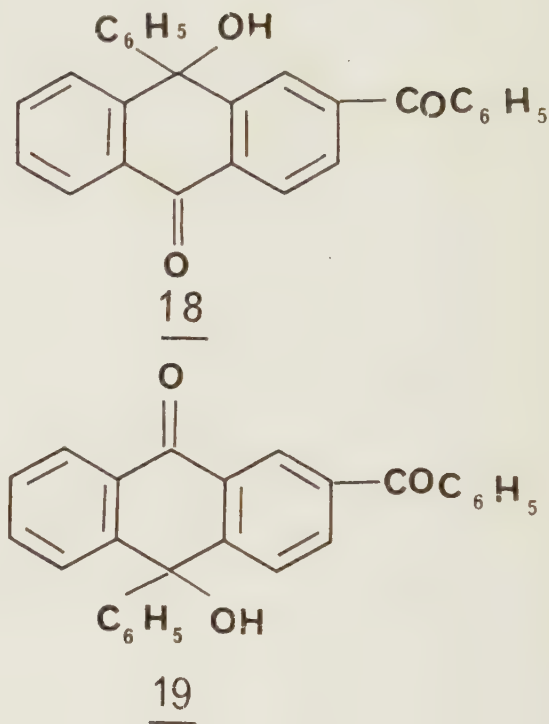
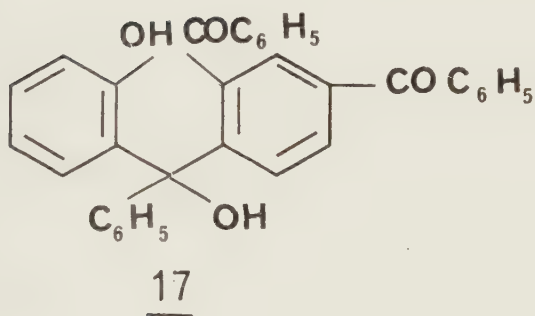
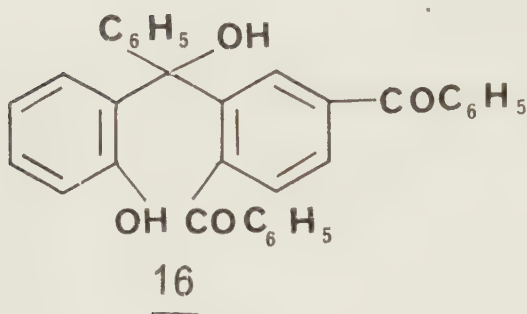
D'autre part, les spectres I.R. enregistrés en KBr montrent pour l'isomère 16, deux pics dans la région de vibration des carbonyles l'un à 1655 cm^{-1} et l'autre à 1665 cm^{-1} , pour l'isomère 17 un pic large autour de 1645 cm^{-1} avec épaulement à 1655 cm^{-1} . La présence de ces carbonyles indique bien qu'il s'agit de formes non cyclisées.

- Les spectres U.V. enregistrés en solution dans le THF révèlent, dans la région benzénique, une absorption importante.

On observe une analogie spectrale avec les hydroxyanthrones. Ainsi, le composé 16 présente une certaine parenté spectrale, avec la benzoyl-2 phényl-9 hydroxy-9 anthrone-10, 18 ; et



l'isomère 17 révèle une ressemblance avec la benzoyl-2 phényl-10 hydroxy-10 anthrone-9, 19 (Fig. I et II).

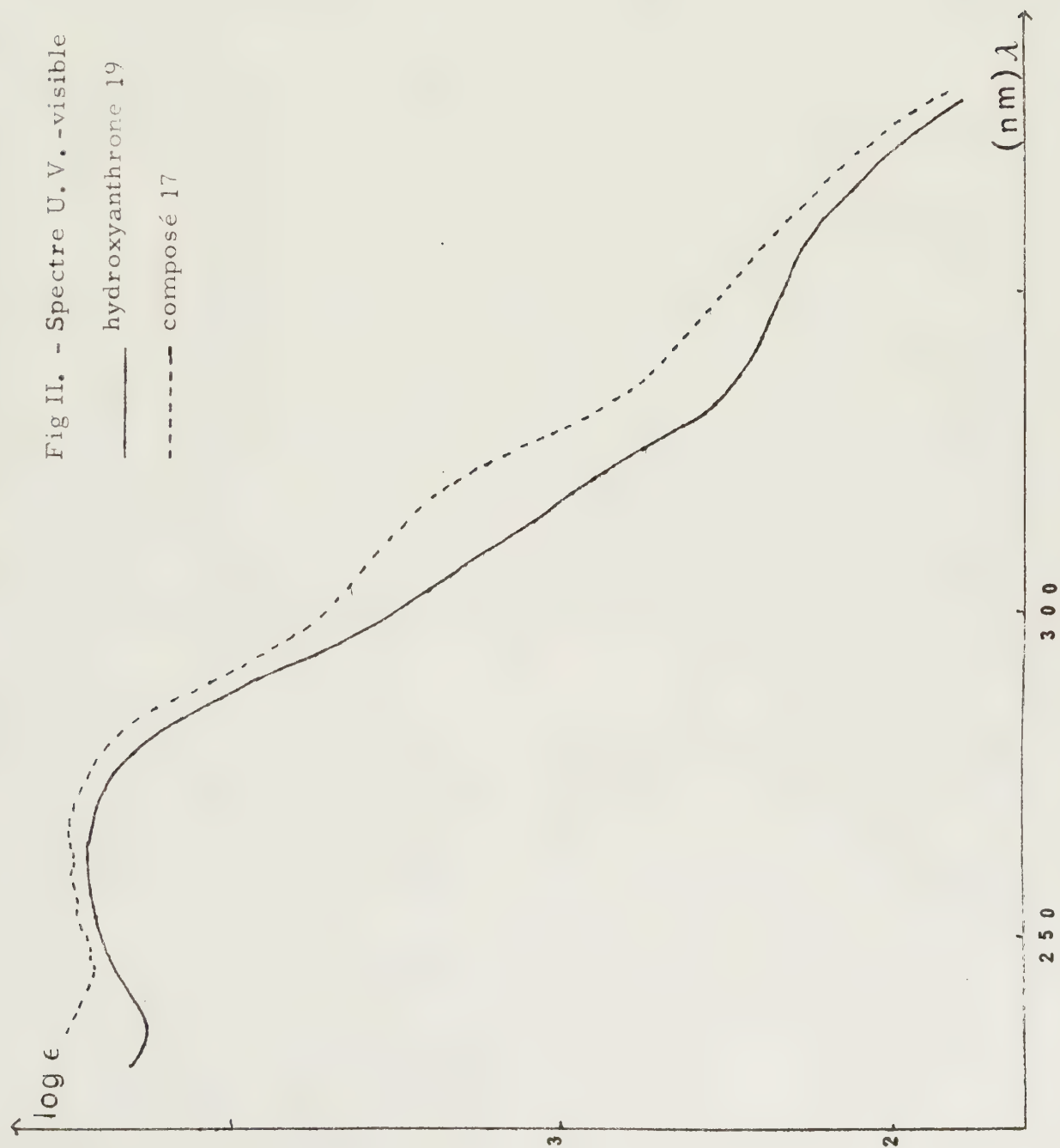


Si nous comparons avec les spectres ultraviolets des dibenzoylbenzènes correspondants, le spectre du composé 16 diffère sensiblement du p. dibenzoylbenzène et celui de l'isomère 17 du méta dibenzoylbenzène. Cette différence est due vraisemblablement à la rotation restreinte des substituants dans les produits d'ouverture alors que les substituants des différents dibenzoylbenzènes doivent présenter une grande liberté de rotation

Fig II. - Spectre U.V.-visible

hydroxyanthrone 19

composé 17



- Les spectres RMN

La différenciation des deux composés 16 et 17 est basée sur l'étude des déplacements chimiques et des couplages des protons du groupement aryle trisubstitué comportant deux substituants benzoyles.

Nous avons comparé ces composés d'une part avec les hydroxyanthrones correspondantes et d'autre part avec les différents dibenzoylbenzènes.

On observe d'une manière générale qu'un proton situé entre deux motifs benzoyles est très fortement déblindé, au delà de 8,15 ppm, alors qu'un proton situé en ortho d'un seul benzoyle est beaucoup moins déblindé et peut être identifié d'après l'allure de son couplage avec les autres protons fixés sur le même noyau.

- Dans le spectre du composé 17, on trouve ainsi un proton très déblindé, H_1 , sous forme de doublet à 8,55 ppm que l'on peut comparer à H_1 de 19. Ces protons subissent un tel déblindage qu'ils ne peuvent être situés qu'entre deux motifs benzoyles dont les effets sont maximum par suite de la stéréochimie bloquée des molécules. Ces protons ont une situation analogue à celle du proton H_2 dans le métadibenzoylbenzène qui apparaît à 8,15 ppm. Dans ce cas, le déplacement chimique vers les champs fort s'explique par la grande liberté de rotation des substituants l'un par rapport à l'autre, ne créant pas un effet de déblindage maximum (cf Tableau n°I).

- Dans le spectre du composé 16, on observe le proton le plus déblindé à 8,3 ppm avec seulement un couplage J ortho 8Hz, ceci implique que les 2 benzoyles sont en para et que ce signal peut être attribué à H_4 . On remarque la situation analogue du proton H_4 dans 18. Ce proton est différencié des protons H_1 et H_3 par la nature des couplages (cf. Tableau n°II).

Tableau RMN n°1 - solvant CDCl_3 - δ en ppm.

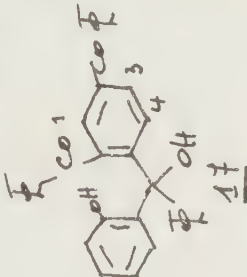
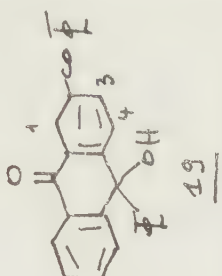
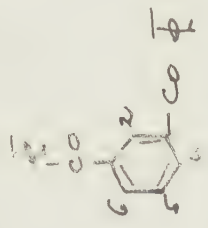
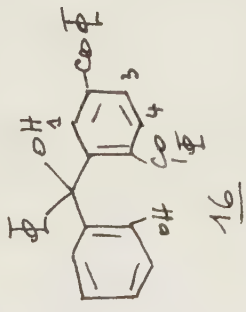
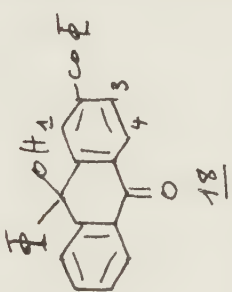
			
Proton compris entre deux benzoyles	H_1 doublet 8,55 (J.m. 2Hz)	H_1 doublet 8,40 (J.m. 1,5 Hz)	H_2 triplet 8,15 (J.m. 1,75 Hz)
Proton en ortho d'un benzoyle avec couplages ortho, méta.	H_3 quadruplet 7,95 (J.o. 8 Hz) (J.m. 2 Hz)	H_3 quadruplet 8 (J.o. 8 Hz) (J.m. 1,5 Hz)	H_4 ou H_6 quadruplet 7,95 (J;o. 7,5 Hz) (J.m. 1,75 Hz)
Proton en méta d'un benzoyle.	H_4 doublet 7,35 (J.o. 8 Hz)	H_4 non attribué	H_5 triplet 7,55 (J.o. 8 Hz)

Tableau RMN N° II - solvant CDCl_3 - δ en ppm.

	 16	 18		
Proton en ortho d'un benzoyle avec couplage ortho.	H_4 doublet 8, 3 (J.o. 8Hz)	H_4 doublet 8, 3 (J.o. 8 Hz)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_5, \text{H}_6$ singulet 7, 85	
Proton en ortho du benzoyle avec couplages ortho, méta.	H_3 quadruplet 7, 8 (J.o. 8 Hz) (J.m. 1, 5 Hz)	H_3 quadruplet 7, 8 (J.o. 8 Hz) (J.m. 1, 5 Hz)		
Proton en ortho du benzoyle avec couplage méta.	H_1 doublet (J.m. 1, 5Hz)	H_1 doublet (J.m. 1, 5 Hz)		

C - CONSIDERATIONS SUR LE MECANISME.

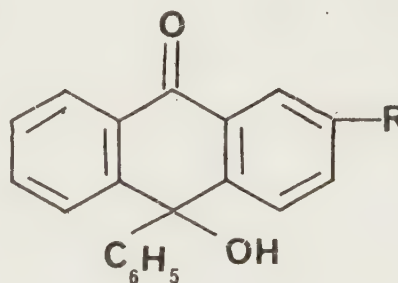
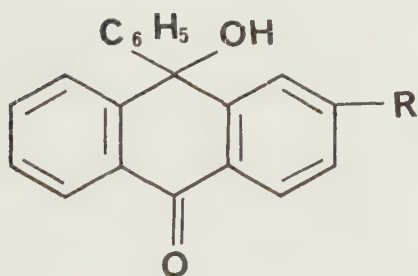
Les résultats obtenus sont en accord avec ceux que l'on pouvait prévoir.

On a observé une difficulté d'isomérisation par rapport au cas du photooxyde méso du diméthyl-1, 4 diphényl-9, 10 anthracène. L'isomérisation de celui-ci s'effectue avec une facilité remarquable (rendement 90% et conditions expérimentales diverses), elle conduit à un composé provenant de la migration du radical p. xylène.

Il est certain que l'isomérisation de 9, comme celle du photooxyde du diphényl-9, 10 anthracène, est plus difficile que la précédente du fait de l'aptitude migratrice réduite des benzo latéraux.

Dans notre cas particulier, le substituant placé en β entrainerait la formation de quatre composés isomères de position, l'obtention de deux isomères seulement montre le rôle déterminant du substituant. Le substituant benzoylé défavorise le reste arylique qui le porte et entrave sa migration. On observe, par suite la migration privilégiée à l'oxygène du noyau non substitué.

Remarque : On a signalé que dans le milieu réactionnel on avait isolé avec 10% de rendement le mélange des deux hydroxyanthrones.



Ces composés proviennent vraisemblablement de la décomposition des deux hydroxyhydroperoxydes intermédiaires pas stables dans les conditions d'acidité. L'hypothèse de formation des hydroxyanthrones par hydrolyse de composés de réarrangements du type "isooxyde" analogue à celui du rubrène n'est pas exclue mais paraît peu probable car, en série anthracénique un tel réarrangement n'a jamais été observé, et lorsqu'il se produit en série naphtacénique, il a lieu uniquement sous l'influence catalytique de MgI_2 .

Il se peut que l'absence de composé de ce type de réarrangement soit due à la constitution même de la molécule diphényl-9, 10 anthracénique lors de l'isomérisation chimique. Les modèles de Dreiding montrent qu'il n'y a pas d'interactions entre les orbitales délocalisées des phényles situés en méso avec l'oxygène à caractère positif du pont peroxydique :

- soit du fait de l'éloignement,
- soit du fait de l'orientation des phényles, perpendiculaires au plan général de la molécule.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. BRELIERE, Thèse 1968.
2. Ch. PINAZZI, Thèse 1962.
3. G. BADGER, R. PEARCE, H. RODDE et I. WALKER,
J. Chem. Soc., 1954, 3151.
4. J. RIGAUDY et C. BRELIERE, Résultats non publiés.
5. J. RIGAUDY et N. PAILLOUS, Tetrahedron Letters, 1966,
40, 4830.
6. J. PERRONET, Ann. Chim., 1959, 365.
7. S. MIRON et A. LOWY, J. am. chem. Soc., 1951, 73, 1872.
8. N.S. KHARASCH, POSHKUS, NUDENBERG, J. Org. Chem.,
1951, 16, 1458.
9. A.E. MARTIN, Nature, 1950, 474.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

ACTION DES ACIDES SUR LE PHOTOOXYDE DU BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE

I - ACTION DES ACIDES EN MILIEU AQUEUX SUR LE PHOTO- OXYDE 9 : LES HYDROXYANTHRONES.

PRÉPARATION DES HYDROXYANTHRONES :

200 mg de photooxyde 9 sont dissous dans 15 cm³ de THF. On refroidit la solution dans un bain de glace et ajoute par petites portions 15 cm³ d'une solution H₂SO₄ à 20% dans l'acide acétique. On laisse en contact 5 mn à froid et agite à température ordinaire pendant une heure. On verse dans l'eau, extrait à l'éther. Après évaporation sous pression réduite du solvant, on obtient le mélange des deux hydroxyanthrones isomères. Rdt. = 77%.

Pour séparer les deux isomères, on chromatographie (éluant : 97% benzène - 3% éther); la solution est déposée sur deux plaques, les deux isomères se séparent très difficilement, on élue une dizaine de fois et sépare approximativement une zone tête et une zone queue.

La zone tête est à nouveau chromatographiée et on sépare après de nombreuses éluions une partie supérieure. On pratique la même technique pour la zone queue. Pour obtenir des produits purs, il faut répéter trois fois cette opération.

Finalement, on obtient 25 mg de (11), zone haute, Rdt. 13%.

22 mg de (10), zone basse, Rdt. 11%.

Benzoyl-2, hydroxy-9, phényl-9 anthrone-10 : (11)

Zone haute. Cristaux incolores, Finst. = 239-240°C (cyclohexane-benzène).

Analyse : $C_{27}H_{18}O_3$: Calc. % : C 83,06 H 4,65
Tr. % : 83,22 4,59

Spectre I. R. (KBr) : ν_{OH} : 3420 cm^{-1}
 $\nu_{C=O}$: 1645 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5}$: 1660 cm^{-1} .

Spectre U. V. (THF) : λ_{max} (nm), (log ϵ)
280 (4,39)

Épaulement à : 345 (2,70)

Spectre RMN (DMSO) :

- 1 doublet à δ = 8,3 ppm (J. o. 8Hz), H_4
- 1 massif autour de 8,2 ppm, H_5
- 1 doublet à δ = 7,9 ppm (J. m. 1,5Hz), H_1
- 1 quadruplet à δ = 7,8 ppm (J. o. 8Hz) et J. m. 1,5Hz), H_3 .
- 1 massif de 7,7 à 7,3 ppm (7H)
- 1 massif de 7,2 à 7 ppm (6H)
- le signal de OH à 7,1 ppm.

Benzoyl-2, hydroxy-10, phényl-10 anthrone-9 (10).

Zone basse. Cristaux incolores, Finst. = 235-236°C (cyclohexane-benzène).

Analyse : $C_{27}H_{18}O_3$: Calc. % : C 83,06 H 4,65
Tr. % : 83,27 4,90

Spectre I. R. (KBr) : $\nu_{\text{OH}} : 3430 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{C=O}} : 1640 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{C-O}} : 1665 \text{ cm}^{-1}$

Spectre U. V. (THF) : $\lambda_{\text{max}} (\text{nm}) (\log \epsilon)$
 236 (4, 26)
 épaulement à : 340 (2, 44)

Spectre RMN (DMSO) :

- 1 doublet à $\delta = 8,4 \text{ ppm}$ (J. m. 1, 5Hz), H_1 .
- 1 massif à $\delta = 8,15 \text{ ppm}$, H_8
- 1 quadruplet autour de 8 ppm (J. o. 8Hz) et (J. m. 1, 5Hz), H_3 .
- 1 massif de 7,8 à 7,3 ppm (14H)
- le signal de OH à 7,2 ppm.

II - ACTION DES ACIDES EN MILIEU ANHYDRE SUR LE PHOTO-OXYDE 9 :

A - PRÉPARATION DES ISOMÈRES CHIMIQUES

208 mg de photooxyde 9 sont dissous dans 7 cm³ d'un mélange à 2 cm³ d'acide sulfurique concentré, 25 cm³ d'anhydride acétique, 75 cm³ d'acide acétique. La réaction a lieu à température d'un bain de glace et on laisse en contact ainsi, en agitant pour faciliter la dissolution pendant une demi-heure. On ajoute de l'eau jusqu'à précipitation importante et maintient à basse température pendant deux jours pour obtenir une précipitation maximum. Après séparation du précipité et séchage, on obtient un produit résineux que l'on chromatographie sur couche mince (éluant : benzène). On récupère en tête 6% de photooxyde n'ayant pas réagi, puis 101 mg de

mélange des deux isomères de 9 et 20 mg de résine cristallisant dans l'éther se révélant être un mélange des deux hydroxyanthrones.

Séparation des deux isomères :

On dispose 101 mg du mélange sur 6 plaques de CCM, épaisseur 0,5 mm, élue avec 60% benzène-40% cyclohexane une dizaine de fois.

Dans la zone tête, on extrait une résine qui cristallise dans le méthanol, Finst.=153-155°C ; le deuxième isomère suit immédiatement, Finst.=114-115°C.

Benzoyl-9 diphényl-6, 11, époxy-6, 11, dihydro-6, 11 dibenzo (b, e) oxépinne (12).

Isomère tête. Cristaux incolores, Finst.=157-158°C.
(méthanol), Rdt.=15%.

Analyse : $C_{33}H_{22}O_3$: Calc. % : C 84,96 H 4,75
Tr. : 84,66 5,01

Spectre I.R. (KBr) : $\nu_{C=O} = 1660 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{ar}} = 1610 \text{ et } 1600 \text{ cm}^{-1}$

Spectre U.V. (THF) : λ_{max} nm ; (log ϵ)
263 (4, 22)
259 (4, 25)
254 (4, 23)
248 (4, 18)
épaulement à : 333 (2, 18)

Spectre RMN (CDCl₃) :

- dans un massif de 7,95 à 7,70 ppm on distingue 7H : H₁ à 7,95 ppm, couplage méta;
- 6H : 2 fois 2H en ortho sur les deux phényles
- 2H en ortho du carbonyle sur le benzoyle
- un quadruplet à $\delta = 7,65$ ppm avec couplage ortho et méta, H₃;
- un massif de 7,50 à 7,25 ppm (9H): 3 fois 3H des deux phényles et du benzoyle;
- un doublet à $\delta = 7,2$ ppm, couplage ortho, H₄ ;
- un massif de 7,20 à 6,7 ppm (4H), H₅, H₆, H₇, H₈.

Benzoyl-8 diphényl-6, 11, époxy-6, 11 dihydro-6, 11 dibenzo (b, e) oxépinne (13)

Isomère queue. Cristaux incolores, Finst. = 119-120°C (méthanol), Rdt. 13%.

Analyse : C₃₃H₂₂O₃ : Calc. % : C 84,96 H 4,75
Tr. % : 84,97 4,92

Spectre I. R. (KBr) : $\nu_{C=O}$: 1660 cm⁻¹
 ν_{Φ} : 1615 - 1610 cm⁻¹

Spectre U. V. (THF) : λ_{max} (nm) ; (log ϵ)
257 (4,27)
épaulement à : $\left\{ \begin{array}{l} 345 (2,30) \\ 286 (3,90) \end{array} \right.$

Spectre RMN (CDCl₃) :

- dans un massif de 8 à 7,8 ppm, on trouve 7H : 2 fois 2H en ortho des deux phényles
2H en ortho du carbonyle sur le benzoyle
H₃ à $\delta = 7,75$ ppm.
- un massif de 7,70 à 7,30 ppm (11H):
3 fois 3H des deux phényles et du benzoyle
H₁ et H₄
- un massif de 7,20 à 6,70 ppm (4H),
H₅, H₆, H₇, H₈.

B - PRODUITS D'OUVERTURE DES ÉPOXY-OXÉPINNES

(Hydroxy-1, o. -hydroxyphényl-1 benzyle)2-dibenzoyl-1,4 benzène
(16).

45 mg d'isomère chimique tête 12 sont dissous dans 6 cm³ d'une solution à 20% d'acide perchlorique dans l'acide acétique, portés au reflux pendant 1 heure. On obtient une solution très brune que l'on hydrolyse, puis on extrait à l'éther les produits organiques. Après évaporation sous pression réduite du solvant, on obtient une résine noire que l'on chromatographie sur CCM, éluant : 90% benzène-10% éther. On extrait une résine incolore qui cristallise dans l'éthanol, Rdt. = 55%.

Cristaux incolores, Finst. = 135-136°C (éthanol)

Analyse : C₃₃H₂₄O₄ : Calc. %: C 81,80 H 4,99
Tr. %: 81,95 5,03.

Spectre I. R.-(KBr): $\vee$ OH : 3160 et 3380 cm⁻¹
 $\vee$ C=O : 1655 et 1665 cm⁻¹
-(CCl₄) $\vee$ OH libre : 3560 et 3595 cm⁻¹
 $\vee$ OH associé : 3330 cm⁻¹

Spectre U. V. (THF) : $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)
287 (4, 37)

Spectre RMN (CDCl_3) :

- un doublet à $\delta = 8,3$ ppm (J. o. 8Hz) H_4
- un massif à 8,25 ppm (1H)
- un quadruplet à $\delta = 7,8$ ppm (J. o. 8Hz et J. m. 1,5Hz) H_3
- un massif à 7,65 ppm (2H) - 2H en ortho du carbonyle sur un benzoyle.
- un doublet à $\delta = 7,60$ ppm H_1
- un massif de 7,60 à 7,10 ppm (11H)
- un massif de 7 à 6,60 ppm (5H)
- le signal de OH phénolique à 4,70 ppm
- le signal de OH alcool tertiaire à 1,5 ppm.

(Hydroxy-1, o. -hydroxyphényl-1 benzyle)-2 dibenzoyl-1, 5 benzène (17)

38 mg d'isomère chimique queue 13 sont dissous dans 6 cm³ d'une solution à 20% d'acide perchlorique dans l'acide acétique. On porte au reflux pendant une heure. Après traitement, on obtient une résine noire qui est chromatographiée sur couche mince de gel de silice, éluant 90% benzène-10% éther. D'une résine incolore on obtient des cristaux incolores, Finst. = 157-158°C (éthanol), Rdt. = 53%.

Analyse : $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_4$: Calc. % : C 81,80 H 4,99
Tr. : 82,07 4,95

Spectre I. R. (KBr) : $\nu_{\text{OH}} = 3130$ et 3390 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C=O}} = 1645 \text{ cm}^{-1}$

(CCl_4) : $\nu_{\text{OH libre}} : 3560$ à 3595 cm^{-1}
 $\nu_{\text{OH associé}} : 3340 \text{ cm}^{-1}$

Spectre U. V. (THF) : $\lambda_{\max}$ (nm) ; (log ϵ)

263 (4, 50)

250 (4, 50)

253 (4, 48)

247 (4, 44)

épaulement à : 300 (3, 69)

Spectre RMN (CDCl_3) :

- un doublet à $\delta=8,55\text{ppm}$ (J. m. 2Hz) H_1
- un massif (1H) autour de 8,25 ppm
- un quadruplet à $\delta=7,95\text{ppm}$ (J. o. 8Hz et J. m. 2Hz) H_3
- un massif à 7,75 ppm (2H) - 2H en ortho du carbonyle sur un benzoyle.
- un massif de 7,60 à 7,20 ppm (7H) dont H_4 à 7,35 ppm
- un massif de 7,20 à 7 ppm (5H)
- un massif de 7 à 6,6 ppm (5H)
- le signal de l'hydroxyle phénolique à 4,7 ppm
- le signal de l'hydroxyle alcoolique à 1,6 ppm.

C - PRODUIT D'OXYDATION :

A une solution de 50 mg d'anhydride chromique dans 2 cm³ d'acide acétique portée au reflux on additionne 15 mg de composé 12. On laisse au contact deux heures. On hydrolyse et extrait à l'éther les produits organiques. Par CCM on obtient 7 mg de tribenzoyl - 1, 2, 4 benzène, $\text{Finst.} = 104-106^\circ\text{C}$ (Rdt. = 50%).

A une solution d'anhydride chromique dans l'acide acétique identique à la précédente on ajoute à l'ébullition 18 mg du composé 13. Après traitement on obtient du tribenzoylbenzène, $\text{Finst.} = 104-106^\circ\text{C}$, (Rdt. = 50%).

Dans les deux cas, nous avons comparé avec un échantillon authentique et nous avons vérifié l'absence d'orthodibenzoylbenzène.

CHAPITRE III

ISOMERISATION PHOTOCHEMIQUE
DU PHOTOXYDE DE BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE

INTRODUCTION

I - CONDITIONS DE LA PHOTOREACTION

II - RESULTATS DES IRRADIATIONS

III - ETABLISSEMENT DE LA STRUCTURE DES PHOTOISOMERES

A - ETUDE DE LA COUPURE CHIMIQUE

B - PREUVES SPECTRALES RMN ET MASSE

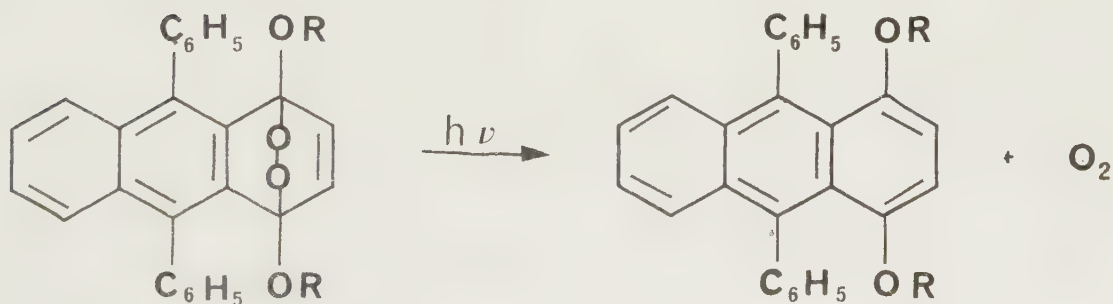
IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

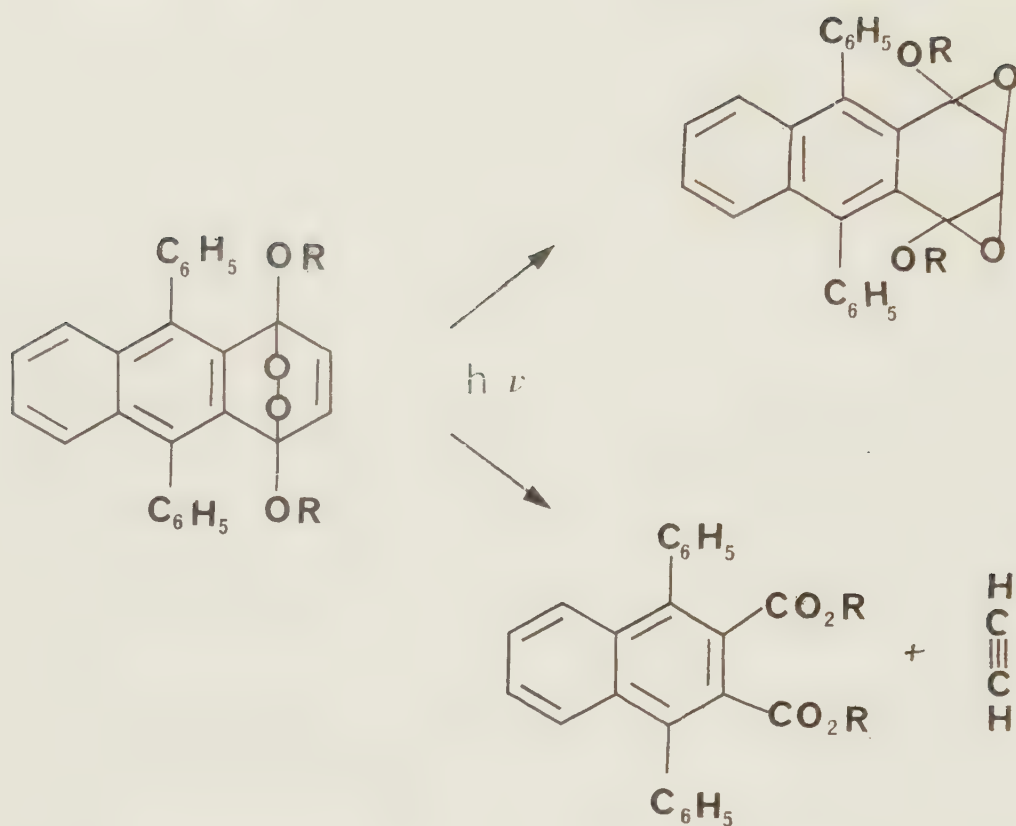
CHAPITRE III

INTRODUCTION

L'irradiation prolongée de quelques endoperoxydes a été étudiée, elle conduit dans certains cas à des produits de réarrangement. En série anthracénique il a été constaté précédemment que sous l'action de la lumière les photooxydes méso et benzo se dissociaient en dérivé anthracénique et en oxygène gazeux (1), mais seuls les photooxydes -1, 4 ont fait l'objet d'études un peu détaillées.

Les photooxydes-1, 4 dialcoxylés-1, 4 subissent une isomérisation en bis-époxydes (2), accompagnée d'une photodégradation partielle en diester naphthalénique et en acétylène, lequel a été caractérisé en particulier pour $R = CH_2 C_6H_5$ (3).





Les transformations photochimiques du photooxyde de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène étaient particulièrement intéressantes à étudier du fait de la présence du substituant benzoyle qui incorpore dans la molécule un motif benzophénone susceptible d'agir comme sensibilisateur interne lors des réarrangements photochimiques.

On pouvait donc espérer que la variation de la longueur d'onde d'irradiation et du milieu réactionnel conduiraient à une éventuelle diversité de photoréactions. Toutefois, il était impossible de prévoir à priori la nature de celles-ci. Nos résultats ont effectivement mis en évidence une photoisomérisation d'un type nouveau et nous nous sommes attachés en premier lieu à établir les structures des photoisomères formés, réservant pour la suite une étude plus détaillée du mécanisme de la photoréaction elle-même.

I - CONDITIONS DE LA PHOTOREACTION :

Le spectre d'absorption du photooxyde de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène fait apparaître deux bandes distinctes correspondant à deux types de transition (Fig. I). Nous avons mis à profit cette différenciation en utilisant des sources lumineuses susceptibles d'exciter les diverses transitions.

Nous avons constaté qu'en irradiant avec un arc à vapeur de mercure haute pression dont les raies d'émission les plus importantes sont situées de 435 à 320 nm, nous excitions préférentiellement la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle qui se trouve vers 346 nm sous la forme d'une bande d'intensité faible, $\epsilon = 162$. Cette irradiation conduit à deux composés de structures nouvelles, isomères du photooxyde.

Par ailleurs, nous avons pensé que l'emploi d'une lampe à vapeur de mercure basse pression dont la raie d'émission principale est à 254 nm et qui permet par suite d'exciter la transition $N \rightarrow V$ (250 nm, $\epsilon = 17.800$) des noyaux benzéniques, pourrait éventuellement conduire à un autre type de réaction.

En fait, nous avons observé dans les deux cas la même isomérisation qui s'accompagne d'une importante dissociation lorsqu'on utilise la lampe basse pression.

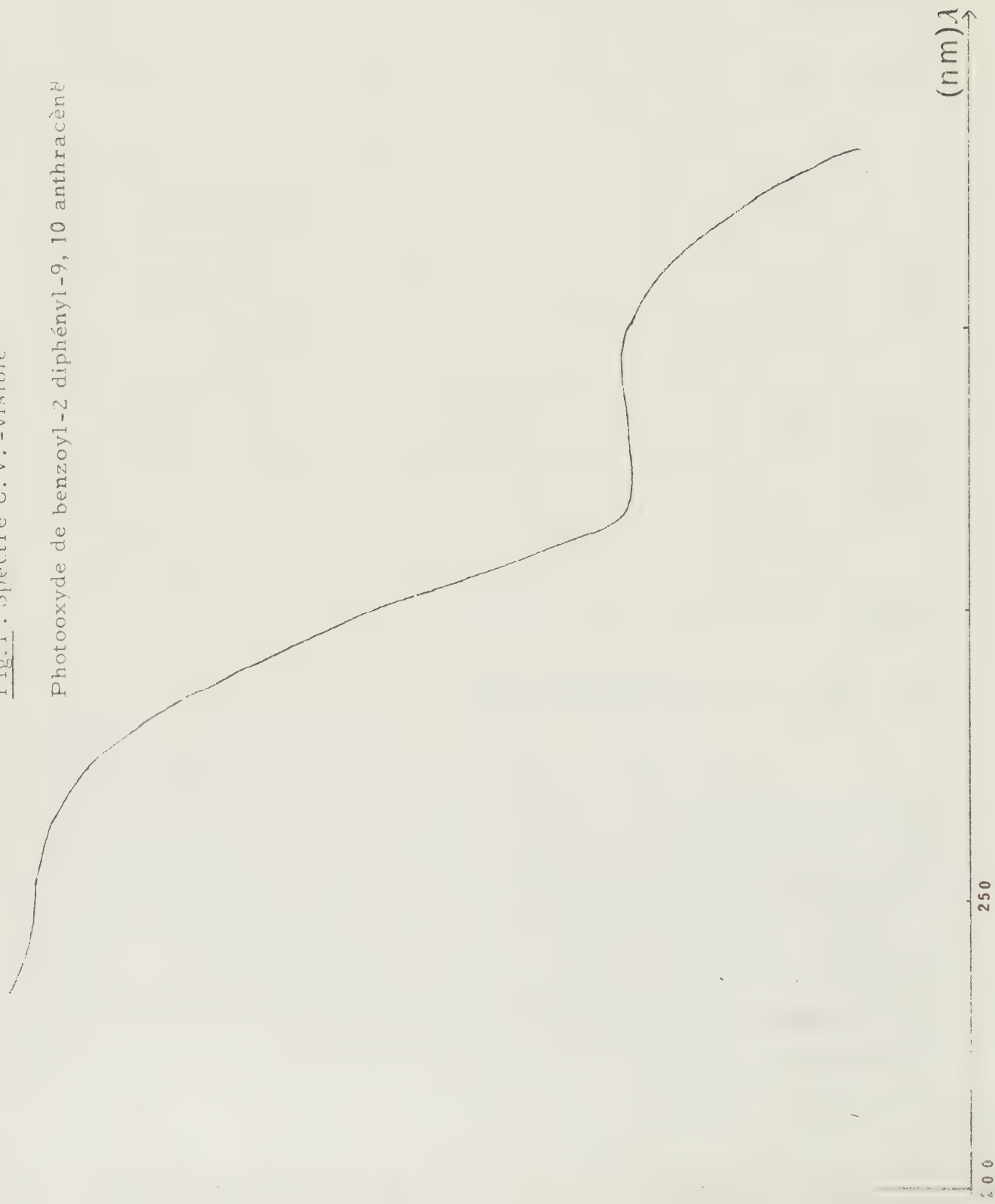
II - RESULTATS DES IRRADIATIONS :

A) Une solution benzénique de photooxyde de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène est exposée aux radiations d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500) pendant deux heures. Le rayonnement traverse plusieurs accessoires en pyrex qui constituent un filtre pour les radiations ultraviolettes de courtes longueurs d'onde.

La solution irradiée est traitée et après chromatographie sur couches minces de gel de silice on sépare : 2 composés nouveaux, incolores A, $F_{inst.} = 209-210^\circ C$ (Rdt. 12%) et B, $F_{inst.} = 184-185^\circ C$

Fig.1 : Spectre U.V.-visible

Photooxyde de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène



(Rdt. 7%), des traces de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène (1%) et 50% de photooxyde non transformé. Si l'irradiation est prolongée on n'observe qu'une augmentation considérable des résines.

Les résultats de l'analyse élémentaire indiquent que les composés A et B répondent à la formule brute $C_{33}H_{22}O_3$: ce sont donc deux nouveaux isomères du photooxyde de départ.

B) D'autre part, on a constaté qu'en irradiant une solution cyclohexanique du photooxyde avec une lampe à mercure basse pression, celle-ci jaunit rapidement et après une heure d'irradiation on sépare de la solution irradiée divers composés : 30% de benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène, 16% du composé A, 8% de l'isomère B et 10% du photooxyde restant.

On observe donc que la photodissociation ne vient concurrencer la photoisomérisation qu'aux courtes longueurs d'onde.

Il est intéressant de noter aussi qu'on ne retrouve pas les isomères de structure époxy-oxépinne précédemment obtenus dans l'isomérisation en milieu acide.

III - ÉTABLISSEMENT DE LA STRUCTURE DES PHOTOISOMÈRES :

A - ÉTUDE DE LA COUPURE CHIMIQUE

Ces composés présentent une remarquable stabilité aux acides et à la chaleur et ne possèdent pas de caractère peroxydique. Les arguments spectraux, surtout RMN et de masse, nous ont amené à conclure en faveur de structures cycliques symétriques.

D'après cette constatation se trouvaient écartées toutes les structures acétalcycliques, non seulement celles qui correspondent aux deux isomères trouvés en milieu acide, mais également les deux autres

(Fig. II) qui n'étaient pas obtenus dans l'isomérisation acidocatalysée.

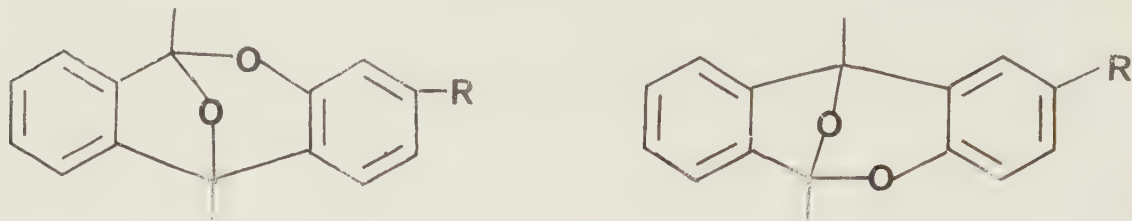


Fig. II

Diverses observations concernant A et B incitent également à écarter de telles structures.

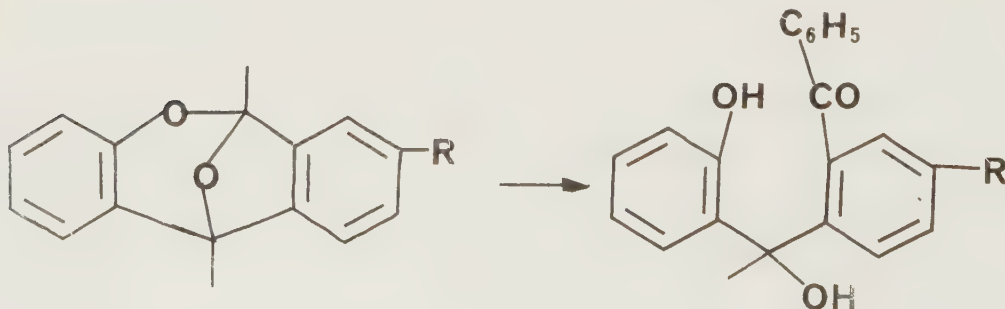
On a constaté que les photoisomères soumis à l'action de l'acide perchlorique à 20 % dans l'acide acétique conduisent à deux polycétones.

A conduit au tribenzoylbenzène (46 %)

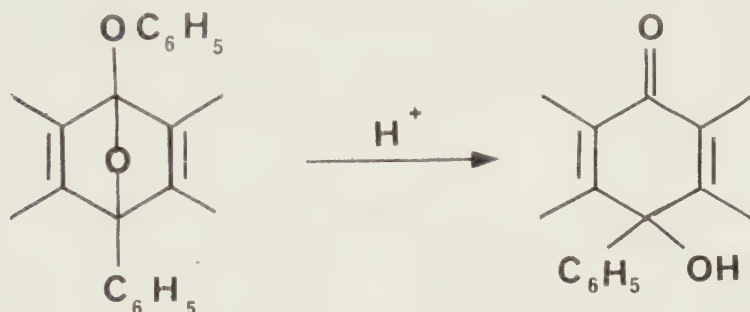
B à l'orthodibenzoylbenzène (60 %).

Il est certain que l'on peut rejeter la structure époxy-oxépinne pour le composé A puisqu'aucun des deux isomères absent dans l'isomérisation chimique (Fig. II) ne peut conduire au tribenzoylbenzène. Pour B, la preuve est moins irréfutable, mais on a constaté que la réactivité des composés A et B était totalement différente de celle des acétals connus.

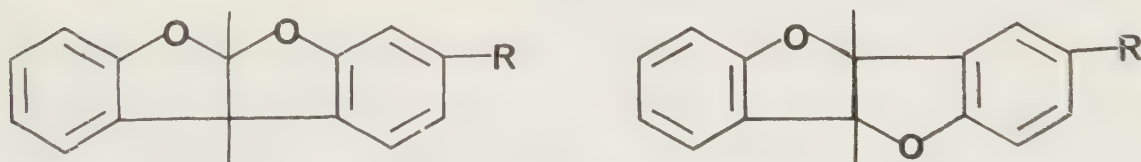
En effet, ceux-ci, soumis au même traitement chimique que A et B se comportent différemment. Ils subissent une hydrolyse acide qui se traduit par l'ouverture des cycles oxygénés.



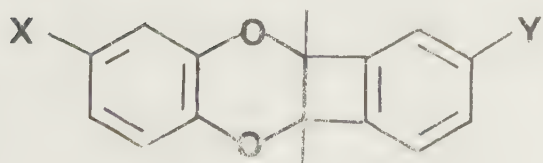
L'obtention de ces polycétones exclue aussi la structure acétal-dihydroanthracénique ou "isooxyde" qui pouvait également être envisagée mais qui aurait subi dans ces conditions une hydrolyse aboutissant à une phénylhydroxyanthrone benzoylée.



Parmi les structures symétriques classiques, les structures benzofuranniques diversement juxtaposées ont été rejetées car elles ne peuvent conduire par coupure oxydante à la formation de di- ou tribenzoyl-benzène.



Seule, une structure composée d'un cycle benzodioxinne-1,4 accolé à un benzocyclobutène pouvait entraîner suivant la position du substituant la formation des produits d'oxydation obtenus et s'accordaient avec les preuves spectrales que nous avons accumulées.



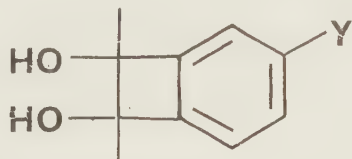
dans A : $X = H$, $Y = CO C_6H_5$

B : $X = CO C_6H_5$, $Y = H$

Cette nouvelle structure dioxadihydrobenzobiphénylène est le premier exemple d'hétérocycle oxygéné dérivant du biphénylène.

Il n'était pas improbable qu'en soumettant ces molécules à l'action d'une solution d'acide perchlorique à 20% dans l'acide acétique, celle-ci soit susceptible de les couper en deux composés, qui, placés dans de telles conditions, seront immédiatement oxydés.

L'hydrolyse, en milieu acide d'une telle structure doit conduire en premier lieu à un α -glycol du type suivant :



et à l'orthodiphénol.

Il est certain que cet α -glycol est susceptible de subir diverses transformations suivant le milieu.

En effet, M. P. Cava et coll. (4) ont essayé de préparer le diphenyl-1,2 benzocyclobutène diol-1,2 par synthèse magnésienne à partir de la benzocyclobutènedione. Ils ont obtenu le diphenylisobenzofuranne : composé très fortement oxydable en orthodibenzoylbenzène.

Les auteurs n'ont pu déterminer le moment du clivage du benzocyclobutène, s'il avait lieu pendant la synthèse ou après l'addition de la solution magnésienne lors du traitement chimique.

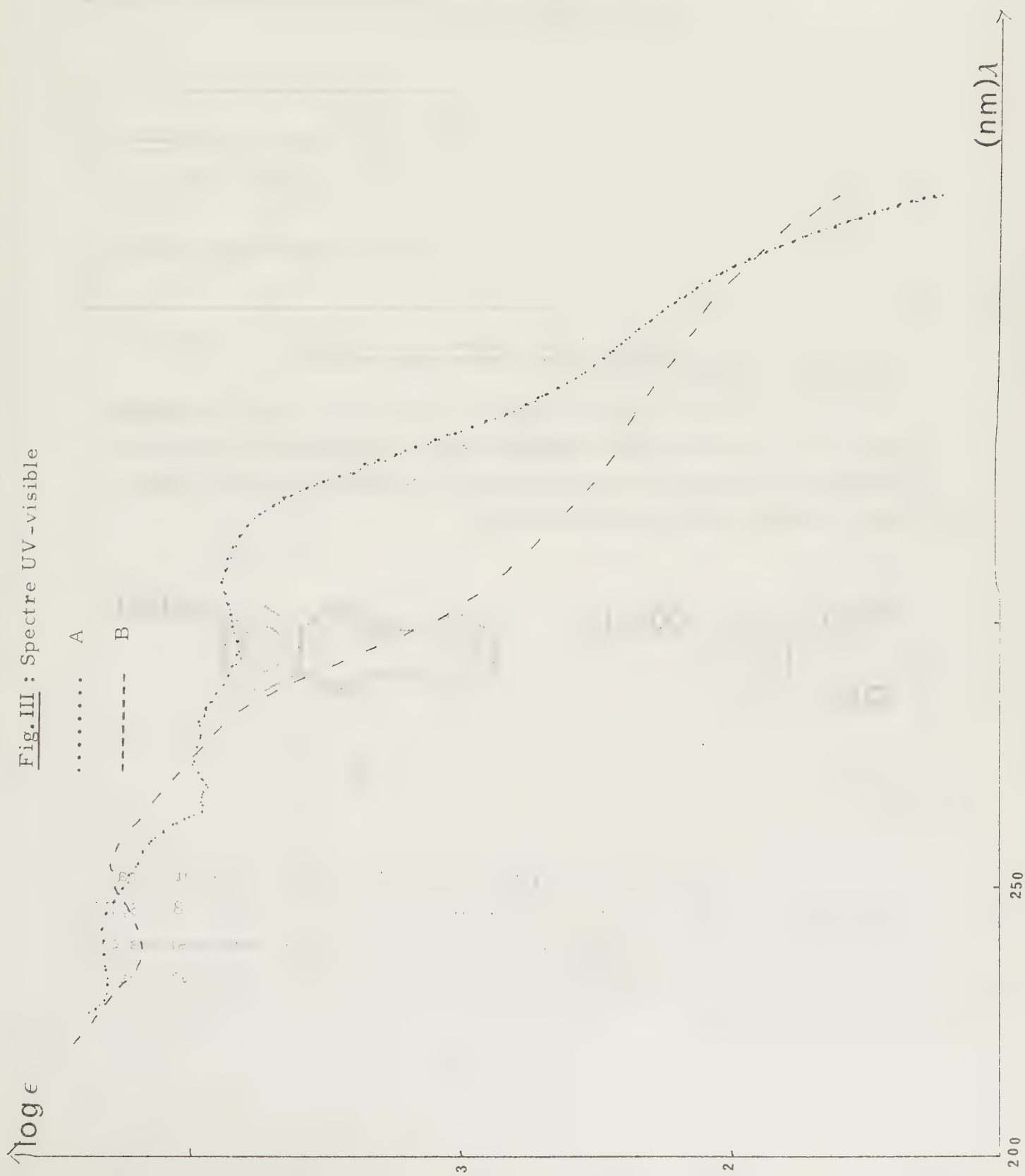
Les composés A et B traités en milieu acide donnent des produits carbonylés :

- le tribenzoyl-1,2,4 benzène, pour A

- l'orthodibenzoyl benzène, pour B

qui résultent de l'oxydation ultime des α -glycols.

Quant aux dérivés phénoliques, nous n'avons pas pu les caractériser en raison des faibles quantités de matière sur lesquelles nous opérons.



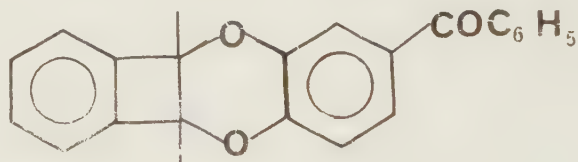
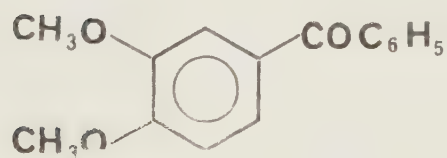
B - PREUVES SPECTRALES

1) Les spectres infra-rouges présentent les bandes caractéristiques des éthers aromatiques

$\nu_{as} = C-O-C$	$\nu_s = C-O-C$
<u>A</u> 3 bandes de 1240 à 1290 cm^{-1}	2 bandes de 1020 à 1040 cm^{-1}
<u>B</u> 2 bandes de 1260 à 1295 cm^{-1}	1 bande large de 1020 à 1040 cm^{-1}

2) Les spectres d'absorption ultra-violette de ces deux composés sont différents (Fig. III).

Nous avons observé que le spectre U. V. de B, enregistré dans le THF, présente une absorption tout à fait voisine de celle de la diméthoxy-3,4 benzophénone qui possède, du point de vue de l'ultra-violet, le même motif absorbant (Fig. IV).



B

La comparaison du spectre U. V. de A et de celui du vérotrole enregistré dans l'héxane : 273 nm(log ϵ =3,85), 277 (3,37), 283 (3,25) (5) n'est pas susceptible d'apporter des renseignements intéressants du fait de la contribution supplémentaire des phényles et du reste benzoyl dans la molécule A.



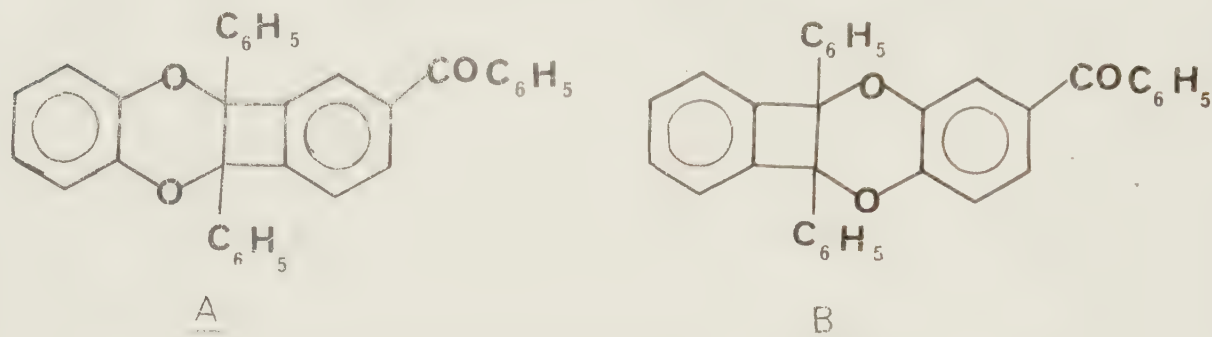
Fig. IV

Spectre U. V. -visible

—— Isomère photochimique B

----- Diméthoxy-3, 4 benzophénone

3) Les spectres RMN apportent des arguments nous permettant d'attribuer la structure A au photoproduit, Finst. = 209-210°C et la structure B à l'isomère Finst. = 184-185°C.



Notre argumentation RMN a été établie sur la base de la plurisubstitution des deux noyaux aromatiques.

Nous démontrerons la coexistence dans la molécule d'une double substitution en ortho par des groupements identiques sur l'un des noyaux aromatiques et d'une trisubstitution 1, 2, 4 sur l'autre noyau.

Attribution des signaux H_5, H_6, H_7, H_8 :

deux spectres présentent dans la zone des protons aromatiques un pic fin comptant pour 4 protons. Ce résultat est analogue à celui qui est observé dans le spectre du photooxyde pour les 4 protons équivalents H_5, H_6, H_7, H_8 à $\delta = 7,25$ ppm.

Pour l'un, ce pic est situé à $\delta = 6,9$ ppm, c'est le cas du spectre de A, et pour l'autre B, le singulet apparaît à $\delta = 7,25$ ppm.

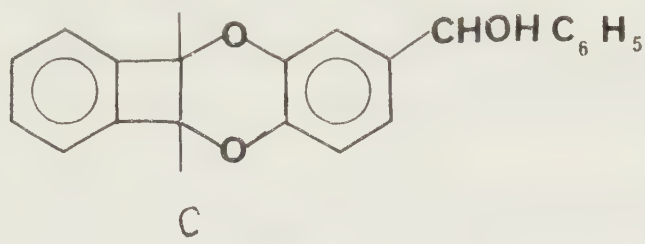
- Les 4 protons équivalents dans le composé A subissent un déplacement vers les champs forts qui ne peut être attribué qu'à l'effet de blindage identique des deux substituants oxygénés

C'est en comparant le spectre RMN de ce composé et le spectre d'un composé simple présentant le même enchaînement - le vétratole - que l'attribution du signal unique à $\delta = 6,9$ ppm aux protons H_5, H_6, H_7, H_8 se justifie.

Les 4 protons aromatiques du vétratole apparaissent en effet sous forme d'un pic fin situé à $\delta = 6,8$ ppm (6) - spectre de type A_4 -

Ce résultat est en accord avec nos observations.

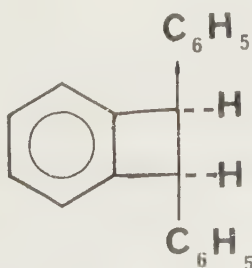
Les protons équivalents du composé B sont situés au milieu de la zone des protons aromatiques. On peut s'attendre à ce qu'ils soient déblindés par rapport aux précédents. Nous avons tout d'abord confirmé que le signal à $\delta = 7,25$ ppm était bien dû aux 4 protons situés en position 5, 6, 7 et 8 ; pour ce faire, nous avons réduit par BH_4K en milieu éthanolique le composé B en vue d'obtenir le carbinol C dans lequel les protons situés dans ces positions devaient se retrouver peu modifiés, contrairement aux autres ($\text{H}_1, \text{H}_3, \text{H}_4$), et, par suite, apparaître sous la forme d'un même signal.



Effectivement, le spectre RMN du carbinol C présente bien un pic à $\delta = 7,40$ ppm comptant pour 4 protons et par conséquent il s'agit des protons situés en position $\text{H}_5, \text{H}_7, \text{H}_8$.

Ces 4 protons ont été comparés aux 4 protons situés en position identique dans le diphenyl-1,2 benzo cyclobutène cis.

G. Quinkert et coll. ont montré que les 4 protons aromatiques apparaissaient sous forme d'un singulet à $\delta = 7,3$ ppm (7).



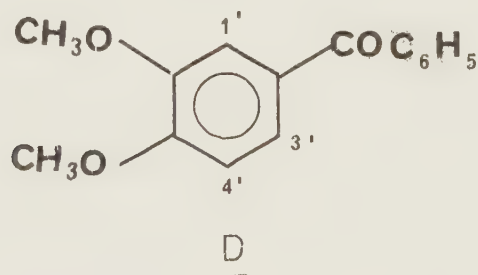
Attribution des signaux aux protons H_1, H_3, H_4 :

Ces 3 protons aromatiques qui subissent des influences différentes dans les deux molécules sont caractérisés par leur déplacement chimique et leurs couplages et par comparaison avec les spectres de composés présentant la même substitution en série benzénique.

- Dans le spectre du composé A, on observe un quadruplet à $\delta = 7,95$ ppm avec couplages ortho, méta, ce signal ne peut caractériser que le proton H_3 .

H_1 est situé à $\delta = 7,85$ ppm et est reconnaissable à son seul couplage méta ; quant à H_4 , il apparaît à $7,50$ ppm avec couplage ortho.

- Dans le composé B, il est plus difficile de localiser H_1, H_3, H_4 , car ces protons sont soumis dans cette structure à des effets qui se compensent - effet de blindage de l'oxygène et de déblindage du carbonyle - néanmoins, ces 3 protons peuvent être comparés aux protons identiquement placés de la diméthoxy-3,4 benzophénone D.

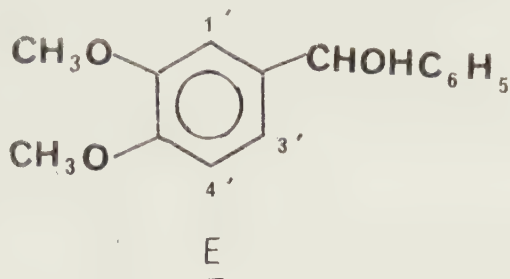


Les protons de D ont été numérotés en indices primes de manière à mettre en évidence la correspondance avec les protons du composé B.

H_4 et $H_{4'}$ sont localisés dans les composés B et D à $\delta = 6,90$ ppm caractérisés par leur déplacement et par leur couplage ortho.

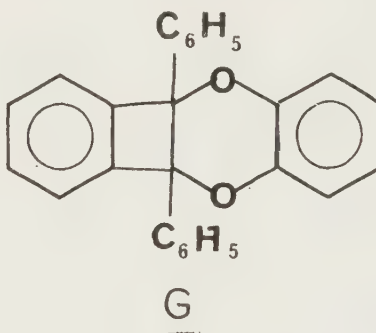
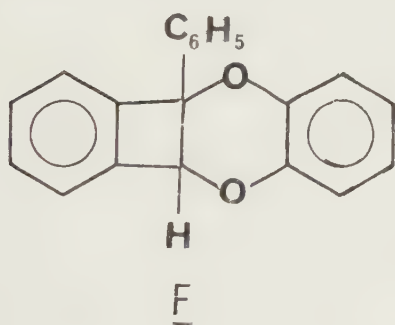
Les protons H_1 et H_3 du photoisomère sortent dans un massif complexe de $7,25$ à $7,50$ ppm et ne peuvent être distingués, alors que dans la benzophénone substituée H'_1 est situé à $\delta = 7,50$ ppm d'après son couplage méta et H'_3 à $\delta = 7,40$ ppm d'après les couplages ortho, méta.

On a confirmé que ces 3 protons se trouvaient bien en position 1, 3, 4 sur le noyau benzoylé en comparant les spectres des produits réduits C et E,



dans lesquels l'effet de blindage des 2 oxygènes en ortho doit seul subsister. Effectivement on observe alors pour l'alcool C 3 protons légèrement couplés de 6,85 à 7 ppm et pour l'alcool E 3 protons qui ont pratiquement le même déplacement chimique à $\delta = 6,80$ ppm.

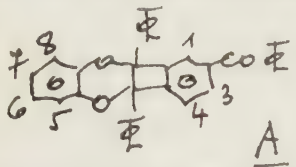
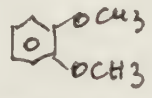
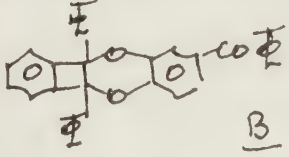
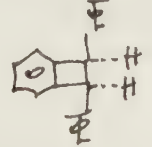
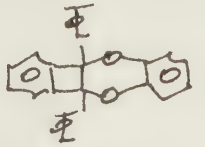
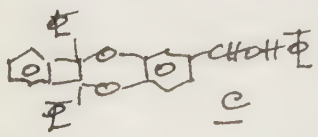
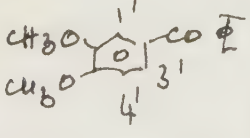
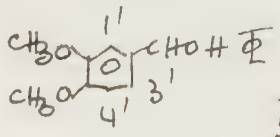
Récemment, il a été synthétisé dans le laboratoire des composés moins substitués, F et G,



dont les spectres RMN ont été enregistrés.

Le spectre du composé G est particulièrement intéressant car il montre que le composé est symétrique. En dehors des protons des deux phényles il possède deux singulets, chacun comptant pour 4 protons : l'un déplacé vers les champs forts à $\delta = 6,95$ ppm (H_1, H_2, H_3, H_4) et l'autre situé à $\delta = 7,53$ ppm (H_5, H_6, H_7, H_8).

Tableau RMN - Spectres enregistrés dans CDCl_3 - δ en ppm.

	4 protons équivalents sur un noyau benzénique ortho disubstitué.	H_1	H_3	H_4
 <u>A</u>	1 singulet $\delta = 6,90$	7,85 J. m. 1,5	7,95 J. o. 8 J. m. 1,5	7,50 J. o. 8
	1 singulet $\delta = 6,80$			
 <u>B</u>	1 singulet $\delta = 7,25$	massif de 7,25 à 7,50		6,90 J. o. 8
	1 singulet $\delta = 7,30$			
 <u>C</u>	1 singulet $\delta = 6,95$ 1, 2, 3, 4 1 singulet $\delta = 7,53$ 5, 6, 7, 8			
 <u>D</u>	1 singulet $\delta = 7,40$	$\text{H}_1, \text{H}_3, \text{H}_4$ sont légèrement couplés de 6,85 à 7		
 <u>E</u>		7,50 J. m. 2	7,40 J. o. 8 J. m. 2	6,90 J. o. 8
 <u>F</u>		$\text{H}_1, \text{H}_3, \text{H}_4$ ont pratiquement le même déplacement chimique à $\delta = 6,80$		

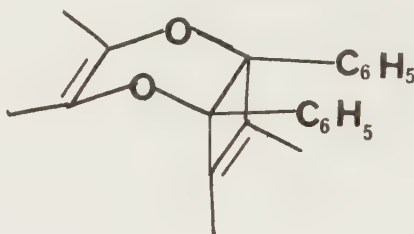
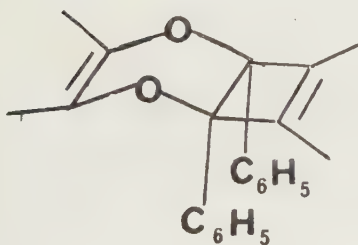
Configuration :

Les spectres RMN des photoisomères montrent que les protons des deux phényles sur les carbones 9 et 10 sont très peu différenciés, ils apparaissent dans un petit massif autour de 7 ppm. Ce déplacement chimique peu habituel pour les protons aromatiques traduit un effet de blindage mutuel des phényles qui ne peut intervenir que s'ils sont situés l'un en face de l'autre. Ceci implique évidemment une disposition cis de ces phényles dans les deux photoisomères.

Ce résultat est en accord avec le déplacement chimique observé par G. Quinkert et coll. pour les deux phényles du diphenyl-1,2 benzo-cyclobutène cis à $\delta = 6,89$ ppm (7).

En utilisant les modèles de Dreiding, nous avons observé que ces deux molécules se construisent très facilement en configuration cis alors qu'il est quasiment impossible d'envisager une configuration trans qui imposerait un cycle dioxannique chaise.

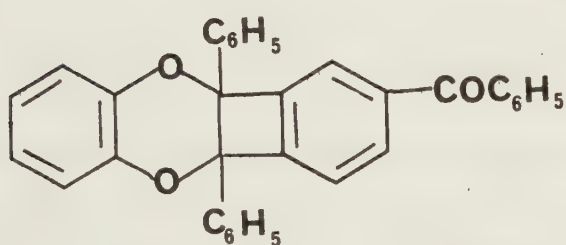
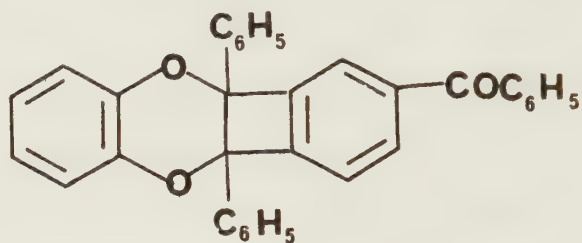
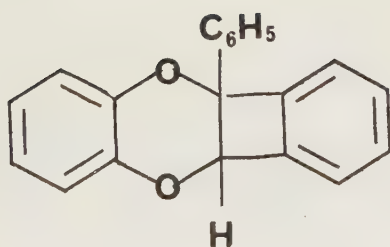
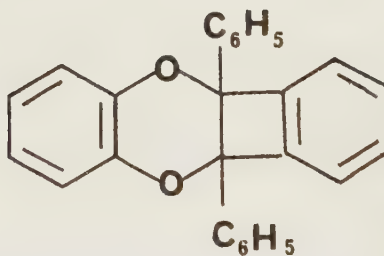
Nous avons remarqué, en outre, que les molécules cis pouvaient présenter deux conformations de type endo ou exo. Il n'est évidemment pas possible pour l'instant de savoir si l'une ou l'autre est favorisée.



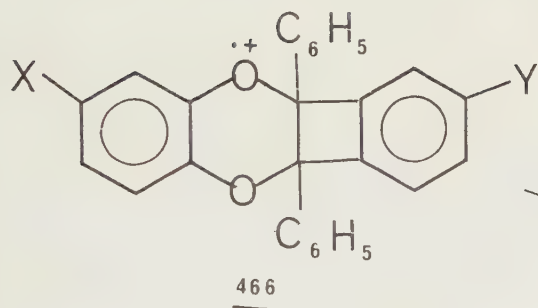
4) Les spectres de masse :

Afin de confirmer les structures des photoisomères que nous avons établies sur la base des arguments RMN, nous avons fait appel à une méthode spectrale d'investigation des structures : la spectrographie de masse.

Nous avons enregistré les spectres de masse des composés A, B, F, G.

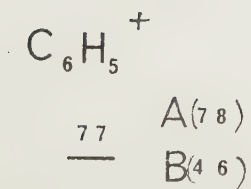
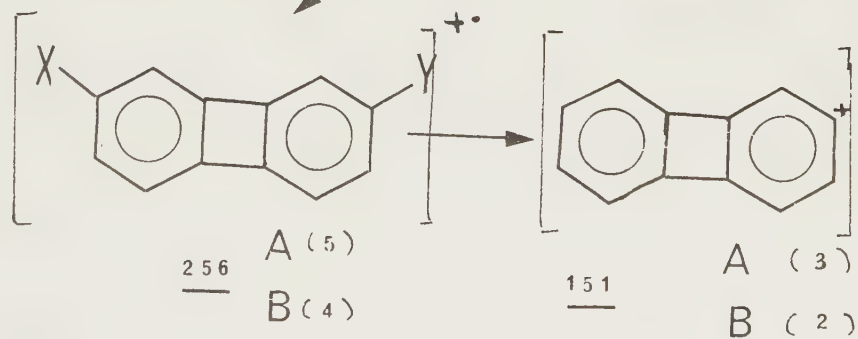
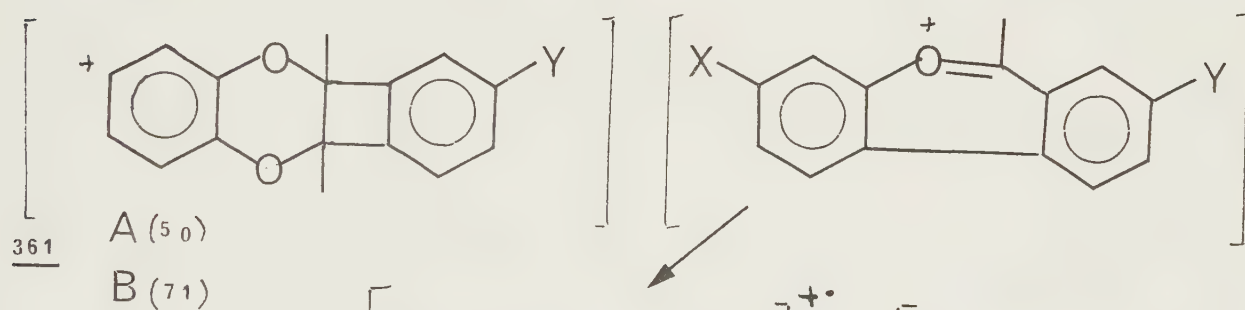
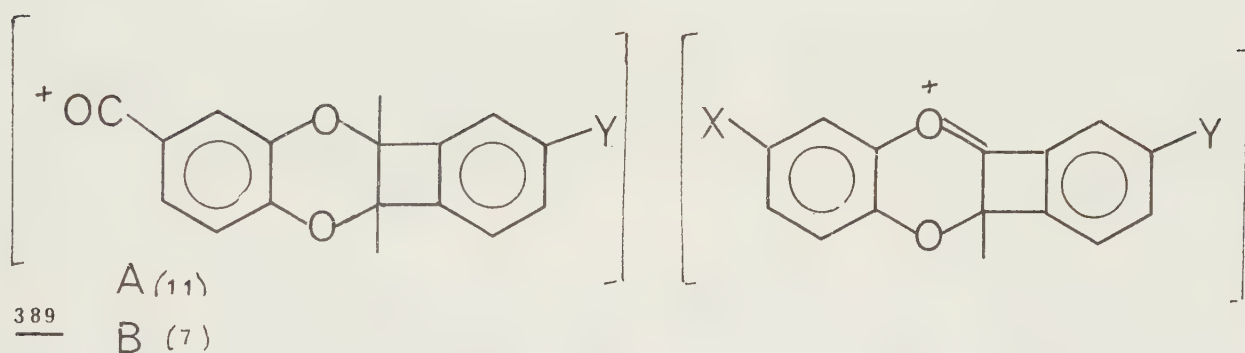
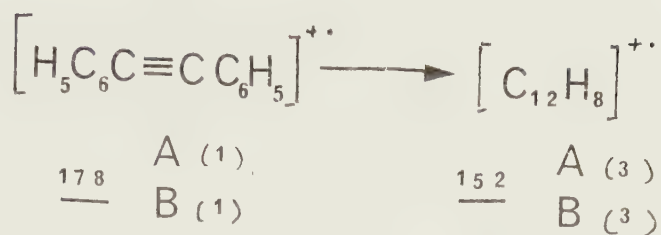
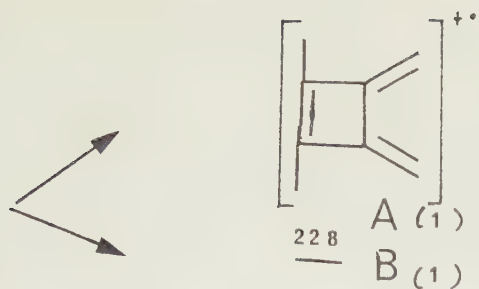
ABFG

La connaissance des spectres de ces 4 composés et leur comparaison ont conduit à des discussions fructueuses et ont permis d'établir des mécanismes de fragmentation.



B $X = \text{COC}_6\text{H}_5, Y = \text{H}$

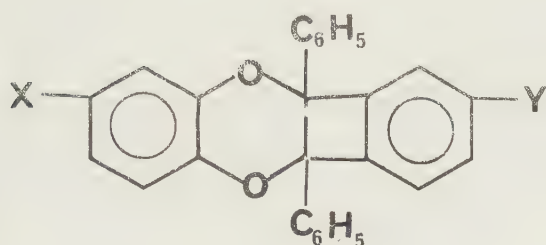




L'étude comprendra tout d'abord la mise en évidence d'un fragment qui contribue à établir la structure des composés, suivie de propositions de mécanismes de fragmentation pour les ions les plus abondants.

Les spectres de masse et les schémas des principales fragmentations sont représentés sur les Figures V, VI et VII.

Afin de faciliter l'écriture, on schématise les molécules A et B de la manière suivante :



A : X = H, Y = COC₆H₅

B : X = COC₆H₅, Y = H

Etant donné que le potentiel d'ionisation de l'oxygène (8) est inférieur à celui du noyau aromatique, on peut considérer que l'ionisation faite à 70 ev. aura lieu préférentiellement sur l'oxygène.

Comme dans la plupart des dérivés aromatiques (9), les spectres de ces photoisomères montrent qu'il s'agit de composés stables car :

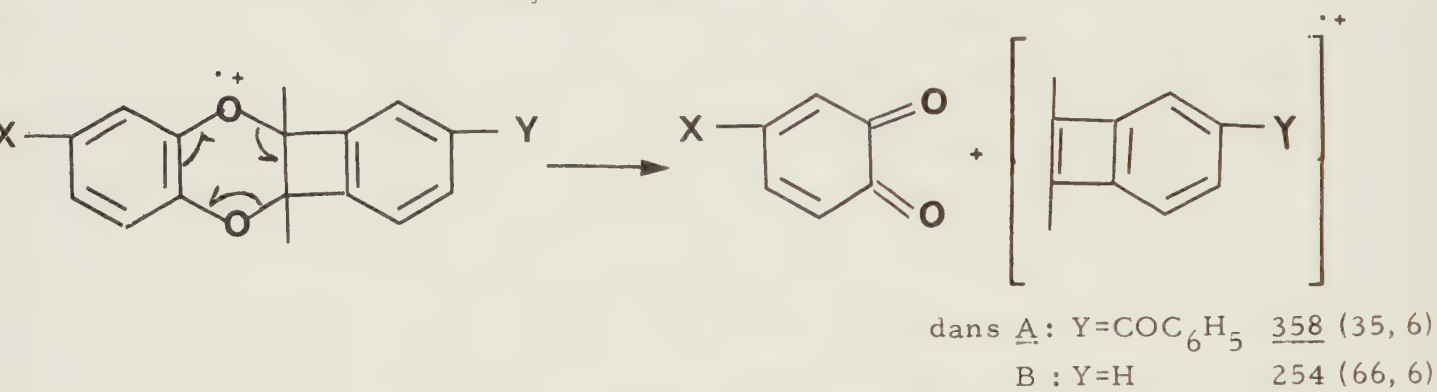
- les fragments sont peu nombreux,
- le pic de base pour le composé B est le pic moléculaire (M=446), pour A c'est le pic C₆H₅CO mais l'ion moléculaire est abondant (88%)*
- les molécules doublement ionisées apparaissent à 233
- A (17, 8), B (15, 1) accompagnées de leurs pics isotopiques à 233, 5 - A (6, 9) et B (6, 4).

* L'abondance donnée est l'abondance relative par rapport au pic de base.

Un type de fragmentation classique confirme la structure des isomères.

Départ d'un fragment orthoquinonique-

On a constaté, dans les spectres de masse des quatre composés le départ d'un motif orthoquinone caractérisé par un ion abondant. Les spectres des deux photoisomères illustrent bien cette perte car dans le spectre de A on constate le départ d'orthoquinone et dans B de l'orthoquinone benzoylée. Cette réaction de rétrogradation de Diels Alder peut être schématisée de la façon suivante :



Effectivement, on relève dans le spectre de A un fragment de masse 358 ($M-108$). Ce pic provient de la perte de l'orthoquinone ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $M-108$). On a constaté qu'il était absent dans B, mais on a pu mettre en évidence dans B le pic correspondant à 254 ($M-212$) dû, dans ce cas à la perte de l'orthoquinone benzoylée ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3$, $M=212$).

Le départ d'orthoquinone est de plus confirmé par un pic métastable qui apparaît dans le composé A à 275 (calculé 275,02) et qui établit la transition 466 $\rightarrow$ 358.

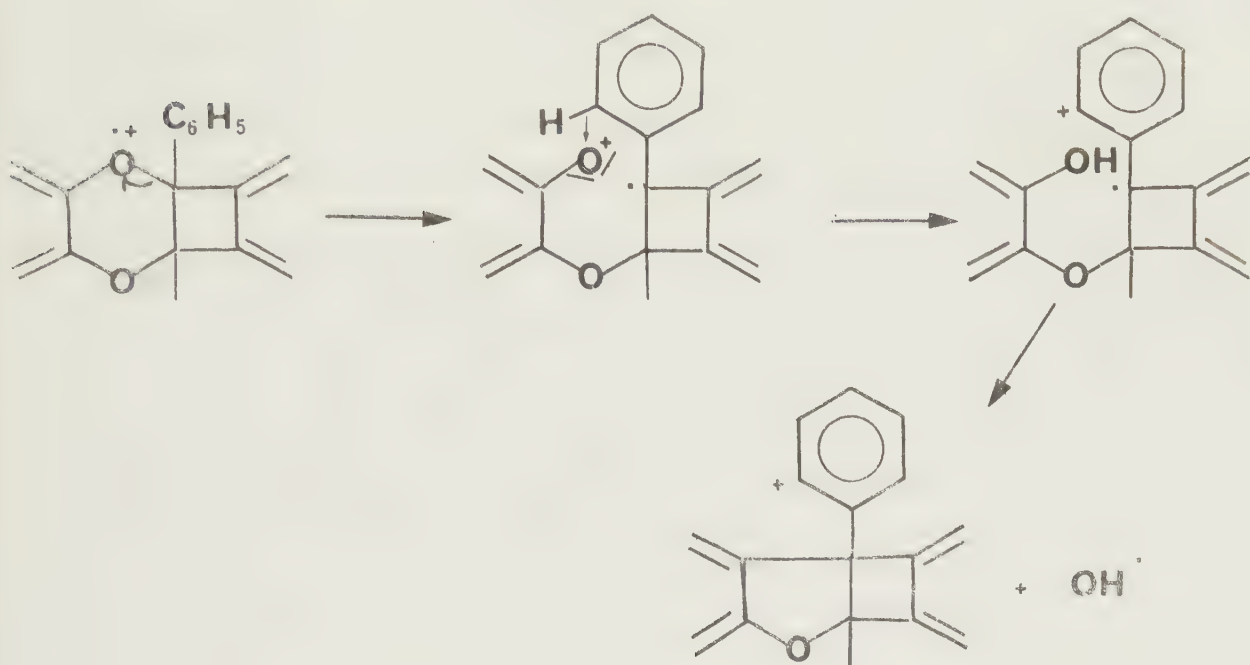
Ce type de clivage simple confirme les arguments RMN.

Nous poursuivons l'étude des spectres de masse en mettant en évidence les fragments les plus remarquables soit par l'originalité de leur coupure, soit par leur abondance.

a) Perte de OH[°].

Nous observons dans les deux composés un fragment à (M-17) correspondant à la perte de OH[°], ce qui a priori semble difficile à imaginer. Cette coupure est confirmée par l'apparition d'un pic métastable à 432, 5 (calculé à 432, 6).

Le mécanisme suivant peut justifier la formation de ce fragment.



449

A (13, 3)

B (4)

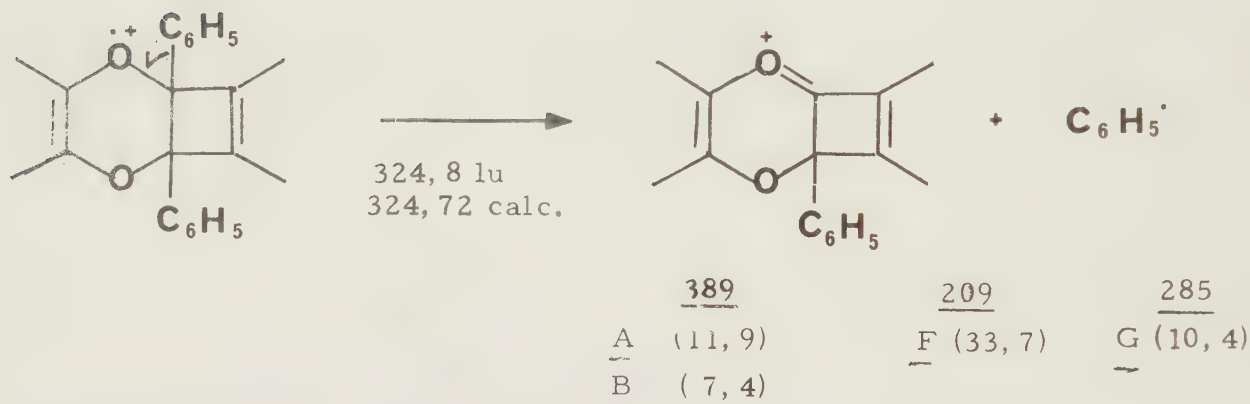
b) Fragmentation avec perte de C₆H₅[°]

Le fragment à 389 (M-77) dû au départ de C₆H₅[°] peut provenir de phényles occupant des positions différentes dans la molécule et, faute de molécules marquées, il n'est pas possible d'en préciser l'origine prépondérante.

$C_6H_5^+$ peut provenir du benzoyle selon un mode de coupure classique chez les cétones aromatiques (10).



Il doit avoir aussi pour origine l'un des phényles méso, en particulier dans le cas de M-77 est assez abondant.

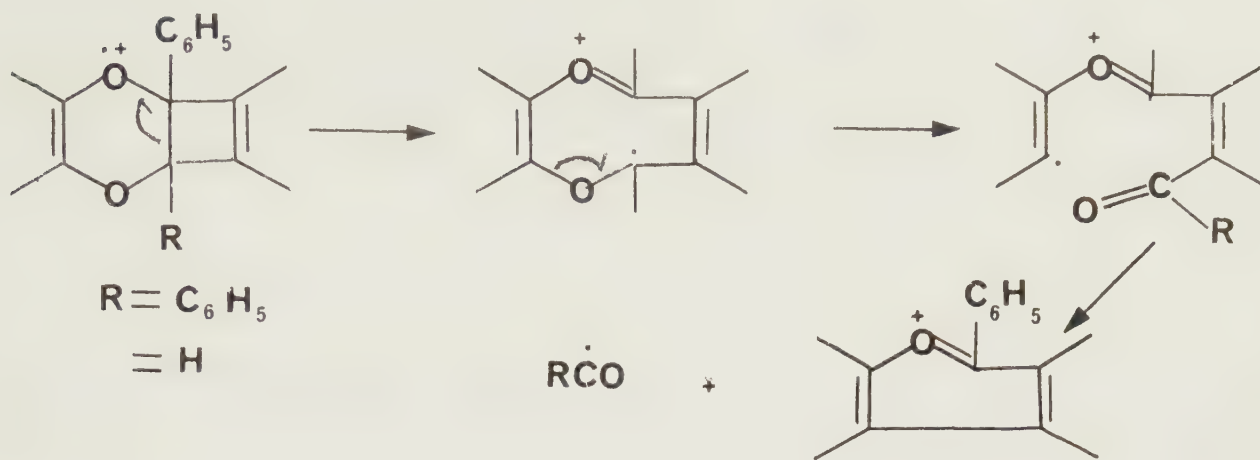


c) Perte d'un ou plusieurs $C_6H_5CO^+$

A m/e 361 apparaît dans les deux composés un pic correspondant à la perte d'un benzoyle. Cette fragmentation est accompagnée d'un ion métastable à 279, 8 (calculé à 279, 66).

Dans des molécules telles que A et B, il semblerait logique d'attribuer l'origine exclusive à la coupure du benzoyle, mais comme cette perte est aussi observée dans les molécules F et G, on peut l'attribuer aussi au départ d'un phényle méso accompagné d'un CO .

central, ce qui s'expliquerait par le réarrangement suivant :

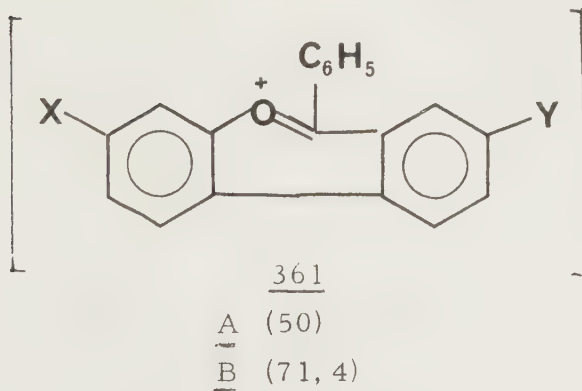


G 257 (54, 5)

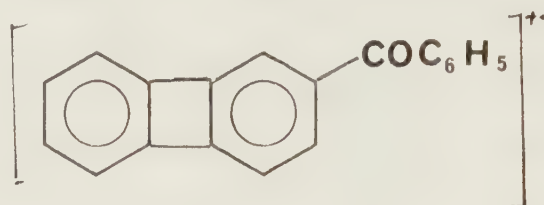
Une preuve supplémentaire justifie ce mécanisme ; en effet, on observe dans la molécule deux possibilités :

- soit le départ de C_6H_5CO 181 (44, 5)
- soit le départ de HCO 257 (19, 2).

Pour A et B on obtient le fragment :



Le fragment 361 peut perdre à son tour $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ central et par réarrangement conduire au biphenylène benzoylé 256.

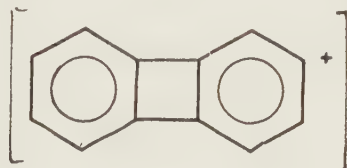


256

A (5, 1)

B (4, 8)

Ce dernier est lui-même susceptible, par coupure classique, de libérer le substituant benzoyle et de donner l'ion biphenylène



151

A (3, 1)

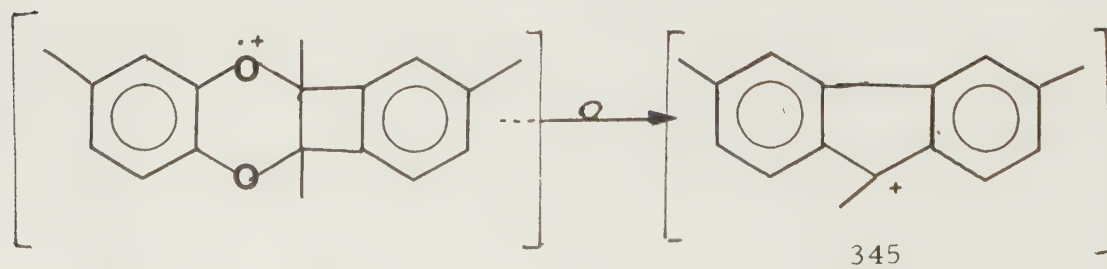
B (2, 6)

Il est à remarquer que ces trois fragmentations successives peuvent se faire dans un ordre différent de celui que nous décrivons

d) Perte de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^?$

L'analyse à haute résolution de l'ion 345 indique que sa composition est $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}$, la molécule a donc perdu le fragment radicalaire $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$.

On peut schématiser cette perte de la manière suivante :



Ce réarrangement est important puisque nous avons obtenu les abondances relatives suivantes :

A (13, 8), B (19), qu'il existe dans F (36) et G (28, 8) et qu'il est confirmé par le départ de HCOO dans F (8, 8).

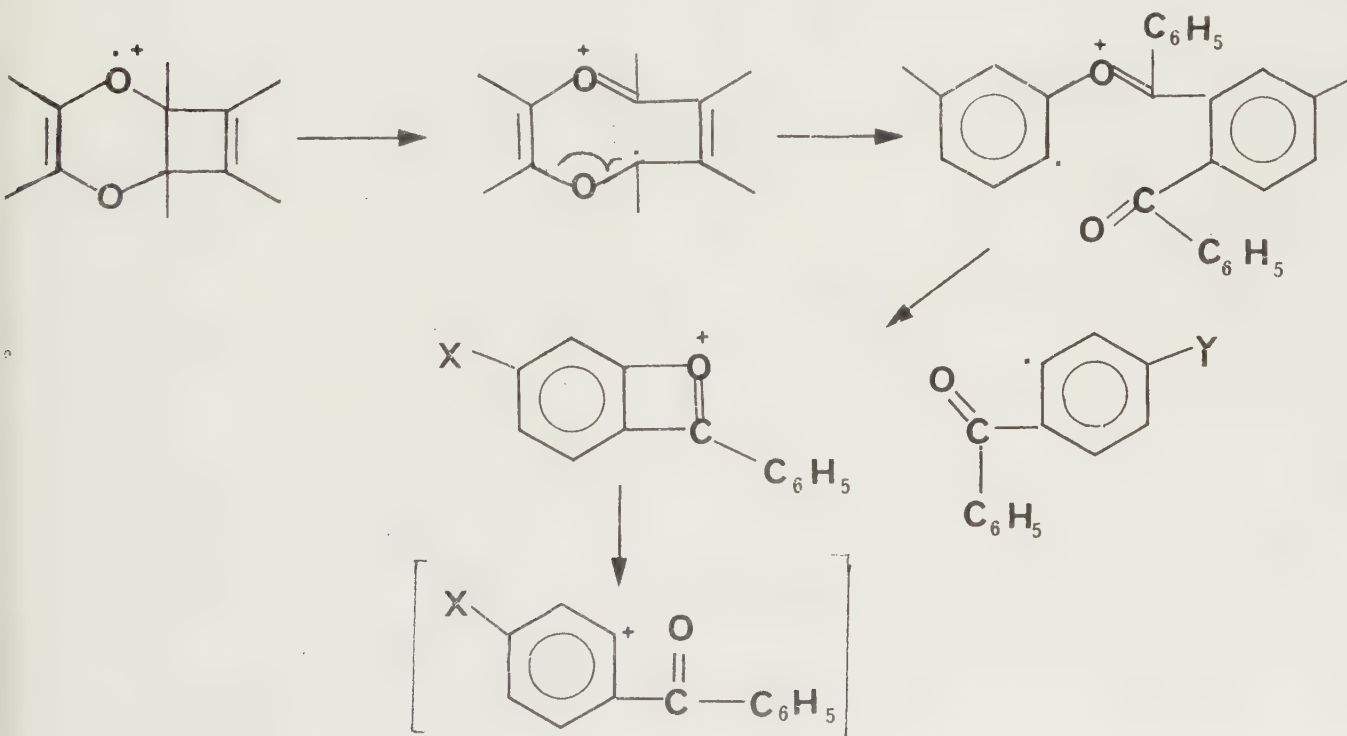
Dans l'état actuel de nos recherches, il ne nous est pas possible de proposer un mécanisme pour cette fragmentation ; l'ion parent de ce fragment n'est pas obligatoirement l'ion moléculaire, en effet, nous ne relevons aucun pic métastable dû à cette coupure.

e) Perte de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4$

On a constaté la présence d'un fragment 181 uniquement dans le spectre de A (23, 7), qui correspond à l'ion benzo-phénone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4^+$). D'autre part, on a observé l'ion 285 dans B (7, 4) et A (1, 7).

Le fragment 285 de B est dû à l'ion benzophénone accompagné du substituant benzoyle ($285 = 181 + 104$)

Le mécanisme suivant expliquerait cette fragmentation.



pour A : X = H 181 (23, 7)

B : X = COC_6H_5 285 (7, 4)

L'ion 181 est présent dans les spectres des composés F (19, 5) et G (25, 2), mais l'origine de cet ion est multiple dans ces molécules. Il correspond aussi à M^{++} dans G et à $(M-105)$ dans F. Il n'est pas encore possible de proposer un mécanisme expliquant la formation de l'ion 285 dans A (1, 7).

f) Autres fragmentations :

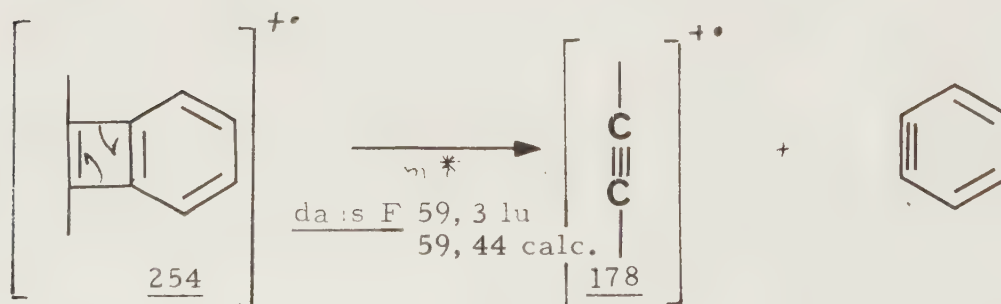
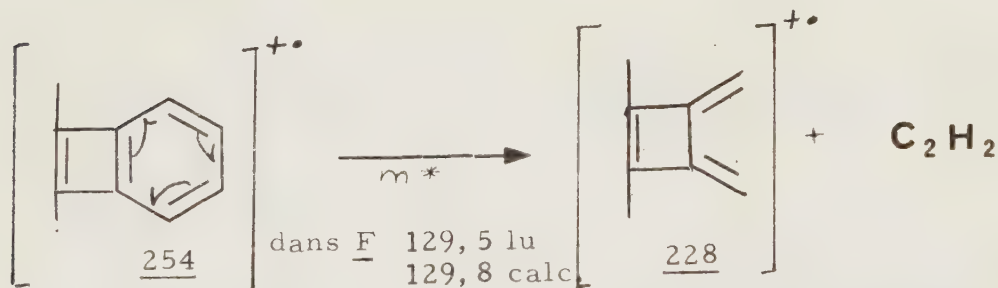
Dans la suite des spectres, on relève 4 pics métastables qui correspondent à des fragmentations caractéristiques:

- les 3 premiers résultant de fragmentations successives de l'ion diphenylbenzocyclobutène

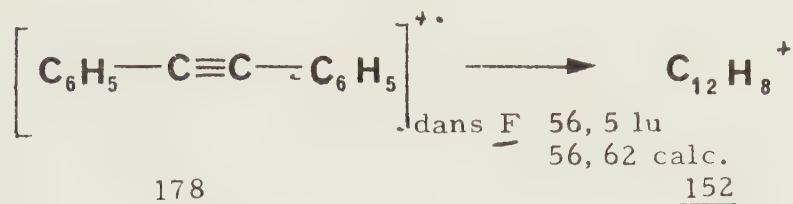
- le 4ème provenant de l'ion benzoylé.

C'est ainsi que l'ion fragment 254 du composé B donne naissance à deux ions, l'un à 228 (1, 3), l'autre à 178 (1, 1).

Ces deux coupures peuvent être schématisées selon les mécanismes suivants :



L'ion 178 est lui aussi susceptible de perdre une molécule de C_2H_2 (11).



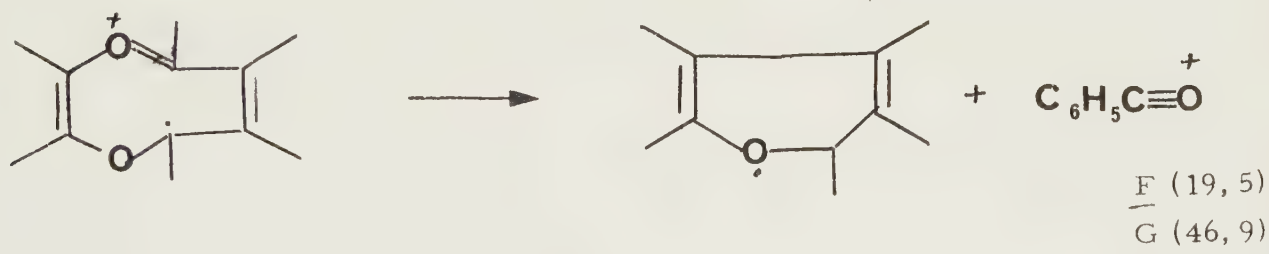
Quant au quatrième pic métastable, il est dû à la transition 105 → 77 (56,5 lu et 56,46 calc. dans A, B).

L'ion 105 a deux origines :

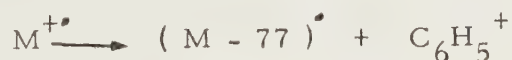
- D'une part, l'ion moléculaire libre, sous l'impact électronique, très facilement le substituant benzoyle.



- D'autre part, on a constaté l'expulsion d'un $C_6H_5CO^+$ central par réarrangement intramoléculaire.



L'ion 77 provient de la coupure d'un phényle méso avec ionisation sur ce phényle :



et de la coupure de $C_6H_5C \equiv O^+$.

A (78), F (45, 6), G (100)
B (46).

Dans ce travail, nous avons confirmé la structure des composés A, B, F et G et proposé des mécanismes de fragmentation pour les ions les plus abondants. Beaucoup d'ions d'importance plus faible n'ont pu être étudiés, un travail plus approfondi est en cours et l'utilisation de molécules marquées apparaît dès à présent nécessaire.

IV - REMARQUE SUR LE MECANISME DE LA PHOTOISOMERISATION

L'état excité reponsable de la photoisomérisation est difficile à préciser.

Quelques indices permettent toutefois de supposer en première analyse qu'il s'agit d'un état singulet.

Nous avons enregistré au laboratoire, le spectre de phosphorescence de solutions du photooxyde, les mesures situent l'énergie triplet de la molécule autours de 65 kcal./mole.

Connaissant cette valeur, des réactions photochimiques classiques par transfert d'énergie ont été envisagées.

1°) Nous avons tenté des essais de photoisomérisation sensibilisée (12) à l'aide de composés colorés tels que :

- la diméthoxy-1, 4 anthraquinone -9, 10
- la méthyl thio-1 anthraquinone-9, 10
- la méthoxy-1 méthyl thio-4 anthraquinone-9, 10
- la diphenyl-9, 10 anthraquinone-1, 4

en milieu benzénique et en utilisant un filtre laissant passer les radiations supérieures à 400 nm, aucune photoréaction n'a eu lieu.

D'autres tentatives ont échoué avec la phénanthrènequinone en solution cyclohexanique.

2°) Par ailleurs, nous avons essayé d'empêcher l'isomérisation en mettant dans la solution à irradier des composés connus comme désactivateurs d'état triplet et possédant

$$E^T_{\text{désactivateur}} < E^T_{\text{photooxyde}}$$

Dans les conditions normales d'irradiation (concentration en photooxyde $15 \cdot 10^{-5}$), nous avons ajouté en poids $3 \cdot 10^{-5}$ de désactivateur.

Les irradiations ont eu lieu en présence de naphthalène (13) ($E^T = 62$ kcal/mole) et d'acétyl-2 naphthalène ($E^T = 59$) (14) ; nous avons observé l'isomérisation habituelle.

Ces tentatives ne plaident pas en faveur du caractère triplet de la photoisomérisation .

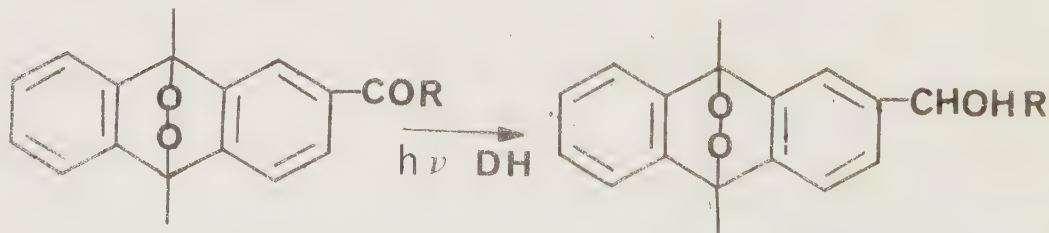
Afin de conclure sur la nature de la réaction, nous avons essayé dans les conditions de formation des photoisomères d'orienter la réaction vers d'autres transformations photochimiques s'effectuant généralement à partir d'états triplets.

Ces photoréactions pouvaient être dans le cas de ce photooxyde particulièrement démonstratives puisque celui-ci possède un motif benzophénone et que la benzophénone a fait l'objet de nombreuses études photochimiques, en particulier du point de vue de sa photoréduction (15). Il est bien connu que le rendement quantique de passage de la benzophénone : $S^S \rightarrow S^T$ est excellent et, une des conséquences est le transfert direct de cette énergie à une autre molécule : l'accepteur.

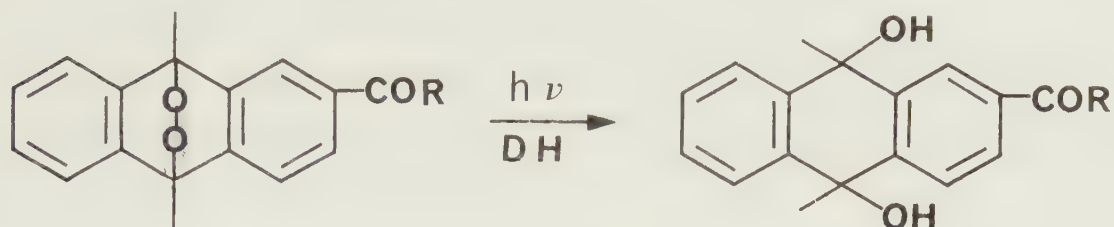


On pouvait donc supposer que la photoisomérisation provenait d'un transfert intramoléculaire depuis le motif benzophénone considéré comme sensibilisateur jusqu'à l'endoperoxyde. La photoréduction aurait pu confirmer ce transfert ; en effet, en milieu hydrogénéant le sensibilisateur excité pouvait se comporter de deux façons :

- soit exercer son action pour son propre profit, en se photoréduisant, on aurait observé la formation du photooxyde de phényl, anthryl carbinol.



• Soit transférer son énergie à l'endoperoxyde qui par coupure homolytique et en milieu hydrogénant devrait conduire au diquinol cis.



Pour vérifier ces hypothèses divers solvants ont été utilisés lors des irradiations. L'emploi de l'isopropanol et de la butylamine n'ont pas changé le cours de l'isomérisation, quant au tributylstannane (16) qui avait permis de réaliser la photoréduction du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène, sa présence n'a pas modifié la photoisomérisation.

Par conséquent la photoisomérisation s'effectue vraisemblablement par un état excité singulet.

Le motif benzophénone aurait simplement un rôle inducteur. En effet, les deux isomères A et B sont obtenus en proportions différentes et on a constaté que l'isomère prépondérant est celui qui présente le cycle dioxannique le plus éloigné du substituant.

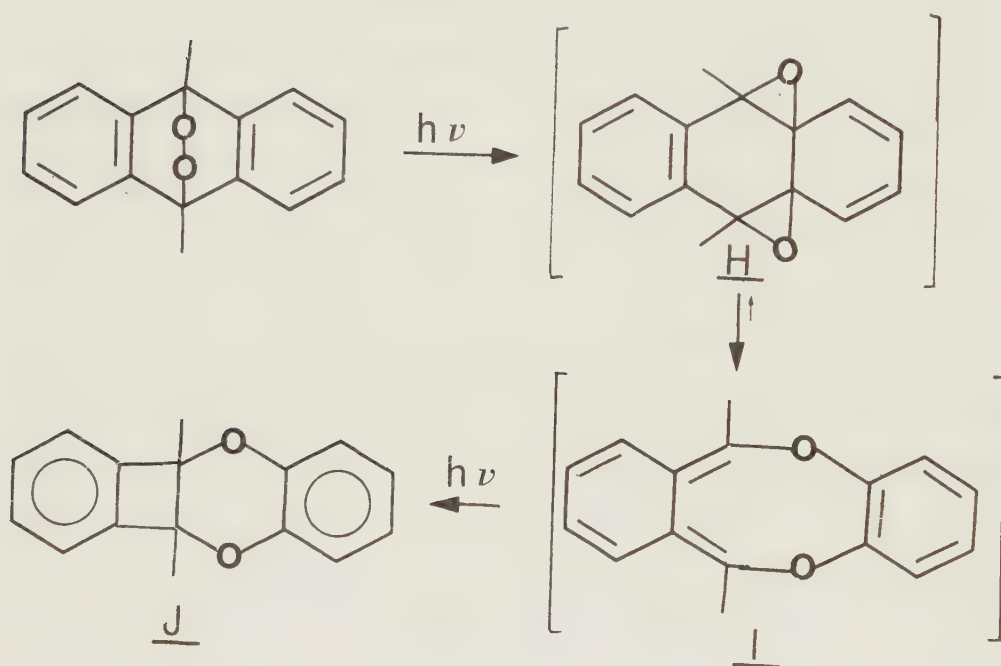
INTERPRETATION DES RESULTATS

On a essayé de déterminer la nature du processus qui conduit des photooxydes méso aux photoisomères à structure symétrique obtenus.

Il est connu que les photooxydes des diènes conjugués alicycliques comme de l'ascaridole (17), du cyclopentadiène (18) ou même comme les photooxydes 1-4 des séries anthracéniques et naphthaléniques (2, 3) conduisent par voie thermique ou photochimique à des bis-époxydes. Cette réaction résulte probablement d'une scission homolytique entre les deux oxygènes suivie d'une addition du diradical sur la double liaison.

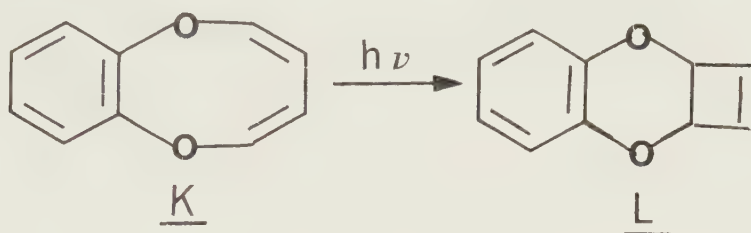
On peut se demander si ce qui est observé pour les méso photo-oxydes anthracéniques ne découle pas d'un tel processus. La structure diépoxydes H qui se formerait ici correspond évidemment au tautomère de valence très probablement instable d'une forme diénique anti.

Une cyclisation de la forme diénique doit conduire au produit que nous obtenons effectivement.

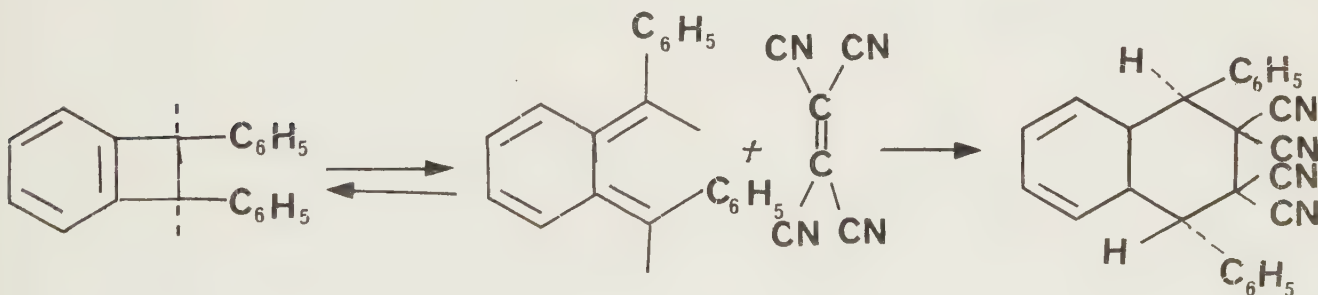


On peut remarquer que si la cyclisation obéit aux règles de R.B. Woodward et R. Hoffmann (19) elle s'effectue selon le mode disrotatoire par voie photochimique et elle doit conduire au produit que nous obtenons.

On peut remarquer que l'on connaît une cyclisation très analogue celle du benzo-1,6 dioxocinne en benzodioxabicyclooctadiène qui a été réalisée par irradiation U. V. (20).



De plus, dans notre cas, on peut se demander si cette cyclisation ne s'effectuerait pas spontanément même si elle se trouve en contradiction avec les règles de sélection. L'ouverture thermique est en relation avec notre problème, elle doit justement conduire aux formes diéniques précédentes. On sait, par les travaux de G. Quinkert (21) que les benzo-cyclobutènes peuvent s'ouvrir par voie thermique selon un processus conrotatoire.



Dans le cas d'un cyclobutène comportant une cyclisation supplémentaire comme c'est le cas pour L, on sait que l'ouverture conrotatoire doit conduire à un cycle très tendu du fait de la stéréochimie trans d'une des doubles liaisons introduite et par suite, l'ouverture ne se produit qu'à des températures très élevées dans des conditions où le processus n'est plus

forcément concerté. C'est ce qui a été constaté pour l'ouverture de L en K qui s'effectue vers 300°C et c'est également ce que nous trouvons. Nous avons remarqué que les photoisomères sont extrêmement résistants à la chaleur et ne subissent qu'une décomposition avancée à haute température.

Nous nous proposons dans une suite du travail de suivre les transformations photochimiques de ces photoisomères à basse température de manière à mettre en évidence les tautomères diéniques, l'ouverture devant s'effectuer cette fois ci selon un processus disrotatoire permis.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. ETIENNE, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, Paris 1949, Tome XVII (II), 1299.
2. J. RIGAUDY, N.C. COHEN et NGUYEN KIM CUONG, *C.R.*, 1967, 264, 1851.
J. RIGAUDY, C. DELETANG, D. SPARFEL et NGUYEN KIM CUONG, *C.R.*, 1968, 267, 1714.
3. J. RIGAUDY, R. DUPONT et NGUYEN KIM CUONG, *C.R.* 1969, 269, 416
4. M.P. CAVA, D.R. NAPIER et R.J. POHL, *J. Am. chem. Soc.*, 85, 2076 (1963).
5. G. BADDELEY et N.H.P. SMITH, *J. chem. Soc.*, 1961, 2516.
6. F.A. BOVEY, *NMR data tables for organic compounds*, J. Wiley and Sons, p. 218.
7. G. QUINKERT, R. OPITZ, W.W. WIERSDORFF et J. WEINLICH, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1863.
8. *Introduction to Mass Spectrometry*, H.C. HILL, Heyden and Sons (1966), p. 35.
9. *Mass Spectroscopy of Organic Compounds*, H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS, Holden Day (1967), p. 72.
10. réf. 8., p. 164.
11. réf. 8, p. 73
HORMAN IAN, YEO ADRIAN N.H., WILLIAMS DUDLEY HOWARD, *J. Am. chem. Soc.* 1970, 92, 2131.
12. *Organic Photochemistry*, R.O. KAN, Mc GRAW HILLS 1966, p. 16.
13. *Photochemistry*, J.G. CALVERT et J.N. PITTS Jr., J. Wiley and Sons, 1966, p. 345.
14. *ibid.* p. 298
15. réf. 8. p. 222.

16. G.S. HAMMOND et P.A. LEERMARKERS, J. Am. chem. Soc. 1962, 207
17. G.O. SCHENCK, K.G. KINKEL et H.J. MERTENS, Liebigs, Ann. chem., 584, 125 (1953).
18. Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J.J. BASSELIER, C.R., 244, 2209, (1957)
19. R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, Ang. Chem., (Inter., ed) 1969, 781.
20. W. SCHROTH et B. WERNER, Ang. Chem. (Inter., ed.) 1967, p.697.
21. G. QUINKERT, R. OPITZ, W.W. WIERSDORFF et M. FINKE, Tetrahedron Letters, 1965, 3009.
G. QUINKERT, Photochemistry and Photobiology, 1968, 783.

Tableau V

Isomère A

m/e	%	m/e	%
76	2, 5	256	5, 1
77	78	257	1, 1
78	5, 6	285	1, 7
105	100	345	13, 8
106	7, 6	346	4
151	3, 1	358	35, 6
152	3, 8	359	10, 6
178	1, 1	361	50
179	2	362	14
181	23, 7	389	11, 9
182	3, 3	390	3, 5
228	1, 3	449	13, 3
233	17, 8	450	4, 6
233, 5	6, 9	466	88, 1

Tableau V - Photoisomère A

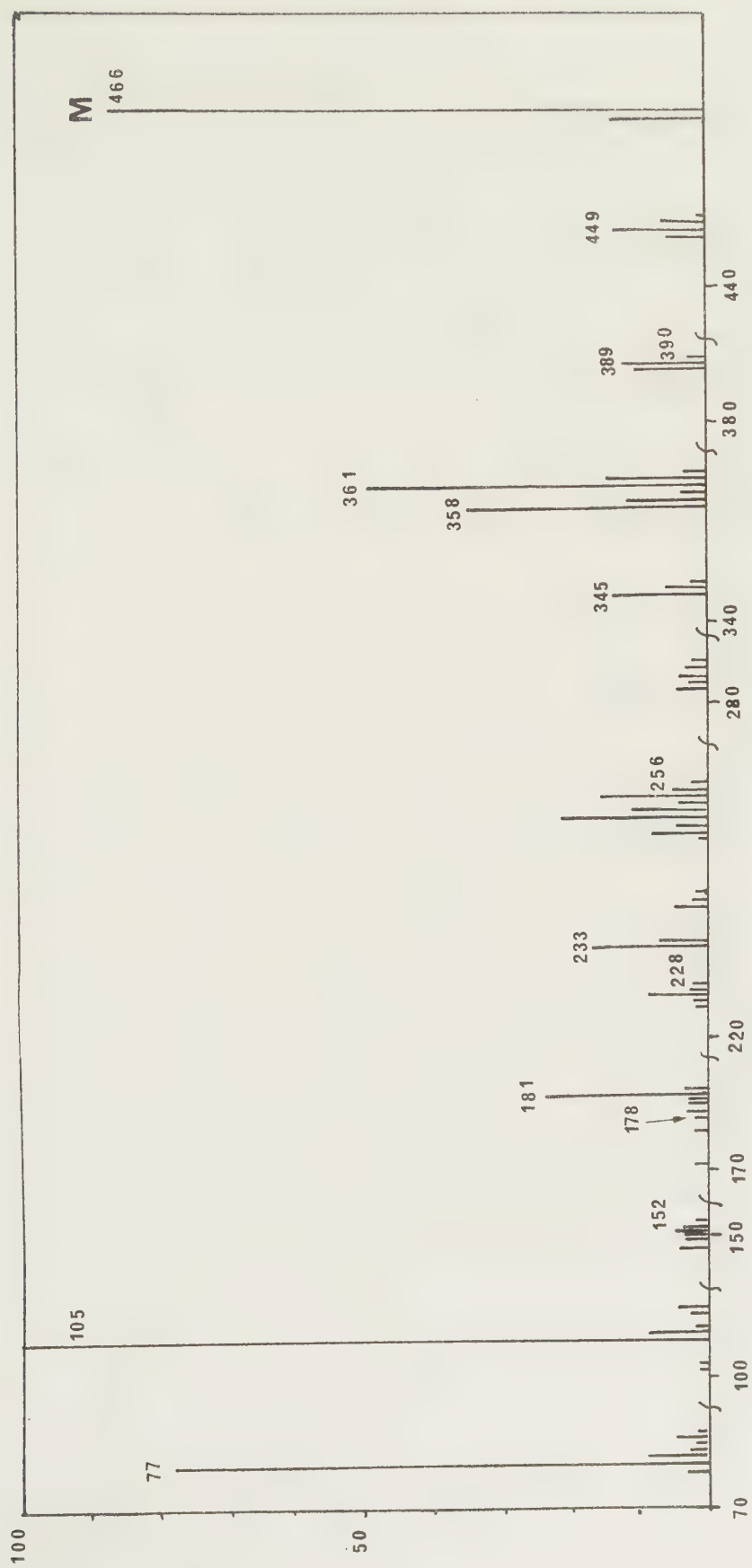


Tableau VI - Photoisomère B

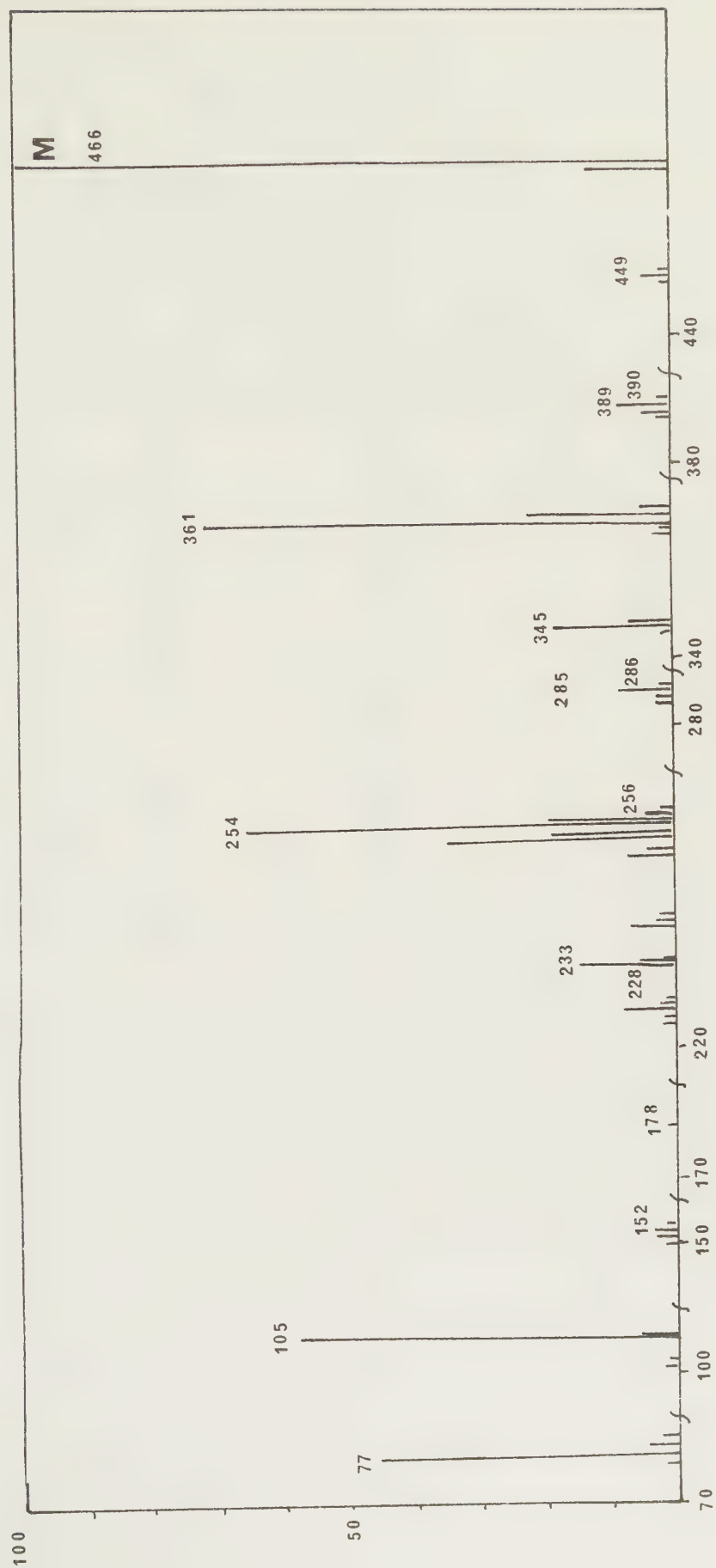


Tableau VI

Isomère B

m/e	%	m/e	%
76	2, 1	256	4, 8
77	46	257	1
78	3	285	7, 4
105	58, 7	286	1, 6
106	4, 4	345	19
151	2, 6	346	5, 4
152	3, 4	361	71, 4
178	1, 3	362	20, 1
228	1, 3	389	7, 4
233	15 ? 1	390	2, 1
233, 5	6, 4	449	4
254	66, 6	450	1, 4
255	13, 5	466	100

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALEISOMÉRISATION PHOTOCHIMIQUEA - PHOTOISOMÉRISATION AVEC LA LAMPE HAUTE PRESSION :

Dispositif d'irradiation classique, solution filtrante à 375 nm (solution K NO₂ à 5, 6 g/l).

Une solution de 100 mg de photooxyde de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène dans 30 cm³ de benzène est irradiée pendant deux heures. Après évaporation du solvant on obtient une résine brune que l'on chromatographie sur deux plaques de gel de silice. On élue de nombreuses fois avec un mélange cyclohexane-benzène (1-1).

On relève de nombreuses bandes :

- en tête, on trouve des traces de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène (< 1%)
- puis 12 mg d'un composé A qui cristallise dans l'acéto-nitrile
- 50 mg de photooxyde non transformé
- 7 mg d'un composé B cristallisant dans le méthanol et des résines brunes.

Isomère photochimique A : Benzoyl-8 diphenyl-5a, 9b dioxo-5, 10 dihydro-5a, 9b benzo (b) biphenylène.

- Cristaux incolores (acétonitrile), Finst. = 209-210°C,
Rdt. 13%.

Analyse : $C_{33}H_{22}O_3$: Calc. % : C 84,96, H 4,75
Tr. % : 84,79, 5

Spectre I. R. (KBr) : $\nu_{C=O}$: 1650 cm^{-1}
 $\nu_{C_6H_5}$: $1605 - 1595\text{ cm}^{-1}$

Spectre U. V. (THF) : λ_{max} (nm), (log ϵ)
254 (4,31)

Spectre RMN ($CDCl_3$) :

- un quadruplet à $\delta = 7,95\text{ ppm}$, H_3
- un doublet à $\delta = 7,85\text{ ppm}$, H_1
- un massif de deux protons en ortho du benzoyle sur le phényle à $\delta = 7,70\text{ ppm}$.
- un massif des trois autres protons du benzoyle de $7,60$ à $7,40\text{ ppm}$
- un doublet à $\delta = 7,50\text{ ppm}$, H_4
- un massif des dix protons des deux phényles de 7 à $7,3\text{ ppm}$
- un singulet de quatre protons équivalents à $\delta = 6,90\text{ ppm}$, H_5, H_6, H_7, H_8 .

Isomère photochimique B : Benzoyl-2 diphényl-5a, 9b dioxo-5, 10 dihydro-5a, 9b benzo (b) biphénylène.

Cristaux incolores (méthanol), Finst. = $184-185^\circ\text{C}$, Rdt. 7%.

Analyse : $C_{33}H_{22}O_3$: Calc. % : C 84,96 H 4,75
Tr. % : 84,93 4,72

Spectre I. R. (KBr) $\nu_{C=O}$: 1645 cm^{-1}
 $\nu_{C_6H_5}$: $1605 - 1590\text{ cm}^{-1}$

Spectre U. V. (THF) : λ_{max} nm , (log ϵ)

308 (3, 92)

273 (4, 02)

266 (3, 99)

242 (4, 35)

Spectre RMN (CDCl₃) :

- un doublet de 2 protons à $\delta = 7,70$ ppm, 2H
en ortho du benzoyle sur le phényle.

- un massif de 9H de 7,50 à 7,25 ppm, H₁ et H₃

- un singulet à 7,45 ppm, H₅, H₆, H₇, H₈ et 3H
du benzoyle.

- un massif de 10H des deux phényles de 7,20
à 7 ppm

- un doublet à $\delta = 6,90$ ppm, H₄.

B - IRRADIATION AVEC LA LAMPE BASSE PRESSION

On utilise une lampe plongeante, située au centre de la solution à irradier.

Une solution de 50 mg de Photooxyde dans 100 cm³ d'hexane est irradiée pendant 1 heure. La solution jaunit très rapidement.

De la résine obtenue par évaporation sous vide du solvant, on extrait après chromatographie :

- 30% de benzoyl-2 diphenyl-9, 10 anthracène

- 16% d'isomère A,

- 10% de photooxyde

- puis 8% d'isomère B et 26% de résine.

PRODUITS DE COUPURE DES PHOTOISOMÈRES :

A - TRIBENZOYL-1, 2, 4 BENZÈNE

On porte au reflux pendant une demi-heure une solution de 50 mg d'isomère photochimique (A), $F_{inst.} = 209-210^{\circ}C$, dans une solution de 7 cm³ d'acide perchlorique à 20% dans l'acide acétique. Après traitement on obtient une résine noire qui est chromatographiée sur couche mince de gel de silice éluee dans le benzène.

En tête, on extrait 10% d'isomère A n'ayant pas réagi puis une résine qui cristallise dans l'éther isopropylique, cristaux incolores $F_{inst.} = 106-107^{\circ}C$ (éther isopropylique), Rdt. 46%, et 20% de résines très colorées pas cristallisables.

Ce composé a déjà été obtenu par oxydation brutale du benzoyl-2 diphényl-9, 10 anthracène.

Les points de fusion en mélange ne dépressionnent pas et les spectres I. R. sont identiques.

B - ORTHODIBENZOYLBENZÈNE

20 mg d'isomère photochimique (B), $F_{inst.} = 184-185^{\circ}C$ sont dissous dans 4 cm³ d'une solution à 20% d'acide perchlorique dans l'acide acétique et portés au reflux pendant une demi-heure.

On extrait à l'éther, la résine obtenue est traitée par chromatographie sur couche mince.

On extrait dans la zone de tête, 20% de produit de départ B, puis 60% d'ortho dibenzoylbenzène $F_{inst.} = 140-142^{\circ}C$ ne dépressionnant pas avec un échantillon authentique, spectres I. R. semblables.

ESSAIS NÉGATIFS DE PHOTOISOMÉRIISATION SENSIBILISÉE

Des essais de photoisomérisation sensibilisée ont été tentés en utilisant le même dispositif d'irradiation et en interposant sur le faisceau lumineux un filtre de longueur d'onde supérieure à 410 nm.

On a utilisé 20% en poids de sensibilisateur.

Les irradiations se sont poursuivies pendant deux heures et des prises d'essai ont eu lieu toutes les demi-heures et ont été suivies par C. C. M.

Pour chaque essai nous n'avons vu que deux taches correspondant au photooxyde et au sensibilisateur.

ESSAI FAIT EN VUE D'EMPÊCHER L'ISOMÉRIISATION

Dans les conditions normales d'irradiation on a ajouté à la solution du photooxyde 20% en poids de désactivateur. On a constaté après deux heures d'irradiation la présence des deux isomères A et B.

ESSAI NÉGATIF DE PHOTORÉDUCTION

On dissout 75 mg de photooxyde dans 20 cm³ de benzène anhydre et on ajoute 1 cm³ de (Bu)₃SnH. La solution est irradiée pendant deux heures par le système d'irradiation classique.

On évapore le solvant et chromatographie sur couche mince le produit restant.

On obtient 24% de photooxyde non transformé, 13% d'isomère A, 5% d'isomère B, 6% de cétone anthracénique et 20% de résine. Dans les résines, on a constaté l'absence des diquinols et du photooxyde du carbinol.

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . d ' E T A T
THESE DE : . . . ES - SCIENCES PHYSIQUES

NOM : . . . RICARD née VAREILLE
Prénoms : . . MICHELE
née le 12 FEVRIER 1939 à . . . PARIS XVème Dép^t : SEINE

1ère THESE : " REARRANGEMENTS CHIMIQUES ET PHOTOCIMIQUES
DU PHOTOXYDE DE BENZOYL-2 DIPHENYL-9, 10 ANTHRACENE. "

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le . . 21 AVRIL 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping loops and strokes.

